ÜBER STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN MIT FÜNF- UND SECHSWERTIGEN METALLIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerd Albert Rauser
aus Ebhausen

1978

ÜBER STRUKTUR UND EIGENSCHAFTEN VON SAUERSTOFFPEROWSKITEN MIT FÜNF- UND SECHSWERTIGEN METALLIONEN

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften

dem Fachbereich Chemie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Gerd Albert Rauser
aus Ebhausen

1978

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juli 1978

Dekan:	Professor Dr. W. Zeil
1. Berichterstatter:	Professor Dr. S. Kemmler-Sack
2. Berichterstatter:	Professor Dr. J. Strähle

Meiner Mutter

Meiner verehrten Lehrerin,

Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack,

danke ich herzlich
für die mir zuteil gewordene grosszügige Förderung
sowie für beständiges Interesse am Werden der vorliegenden Arbeit verbunden mit wertvollen Anregungen
und Diskussionen.

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
1.	E I N L E I T U N G	1
2.	Allgemeine Darstellung der verwendeten Methoden .	3
2.1.	Darstellungsmethoden	3
2.2.	Röntgenographische Untersuchungen	4
2.3.	Intensitätsberechnungen	4
2.4.	Dichteberechnung, Umrechnungsfaktoren für verschiedene Dichtemodelle und Anleitung zur Aufstellung allgemeiner Formeln für definierte Dichtemodelle in Mischkristallreihen	6
2.5.	Schwingungsspektroskopie und Kraftkonstantenberechnung	1o
2.5.1.	Innere Schwingungen	12
2.5.2.	Gitterschwingungen	13
2.5.3.	Kraftkonstanten	15
2.5.4.	M-O-Abstände und Bindungsgrade	17
2.6.	Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung .	18
2.6.1.	Der Charge Transfer	19
2.6.2.	f → f - Übergänge	23
3.	Untersuchungen an Perowskiten des Typs $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$	25
3.1.	Darstellung und Analysen	25
3.2.	Röntgenographische Untersuchungen	27
3.3.	Intensitätsberechnungen	30
3.4.	Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . .	34
3.4.1.	Kraftkonstanten	45
3.4.2.	M-O-Abstände und Bindungsgrade	46
3.5.	Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung .	48
3.5.1.	Perowskite mit B = Sc, Y und Gd	48
3.5.2.	Perowskite mit d^n- und f^n-konfigurierten B-Ionen	5o

Seite

3.6. Diskussion der Ergebnisse 53

4. Untersuchungen an den MK-Reihen $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$, $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ 56

4.1. Darstellung und Analyse 56

4.1.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ 59

4.1.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (x-Phase) und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y-Phase) 60

4.1.3. Analysen 61

4.2. Röntgenographische Untersuchungen 62

4.2.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ 62

4.2.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (x-Phase) und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y-Phase) 65

4.3. Dichtemessungen 74

4.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . 75

4.4.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ 75

4.4.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ 83

4.4.3. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände 91

4.5. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung. 94

4.5.1. Charge Transfer-Übergänge 94

4.5.1.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ 95

4.5.1.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ 97

4.5.2. f → f - Übergänge 99

4.6. Diskussion der Ergebnisse 102

4.6.1. System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ 102

4.6.2. System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ 103

5. Neue Perowskite der Stöchiometrie $A_2^{II}B_{3/4}^{IV}\square_{1/4}M^{V}O_6$, $A_2^{II}B^{IV}M_{4/5}^{V}\square_{1/5}O_6$ und $A_2^{II}B^{III}M_{5/6}^{VI}\square_{1/6}O_6$ mit Fehlstellen im Kationengitter 105

5.1. Darstellung und Analyse 105

5.2. Röntgenographische Untersuchungen 107

Seite

5.2.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ 107
5.2.2. $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ 111
5.2.3. $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ 113
5.3. Dichtemessungen 115
5.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen . . 116
5.4.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ 116
5.4.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ 124
5.4.3. Kraftkonstanten, M-O-Abstände und Bindungsgrade 126
5.4.3.1. $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ 126
5.4.3.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ 127
5.5. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung. 128
5.5.1. $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ 128
5.5.2. $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit B^{III} = Lu, Gd 130
5.6. Diskussion der Ergebnisse 133
5.6.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ 133
5.6.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ 136
5.6.3. Systematik von Perowskiten mit Kationenfehlstellen 137

6. Experimenteller Anhang 138
6.1. Ausgangsverbindungen 138
6.2. Analysen 139
6.2.1. Antimonbestimmungen 139
6.2.2. Niob- und Tantalbestimmungen 139
6.2.3. Uranbestimmungen 140
6.2.4. Bestimmung des Oxydationsgrades 141
6.3. Röntgenographische Messungen 141
6.4. Intensitätsberechnungen 142
6.5. Dichtebestimmungen 142
6.6. IR-spektroskopische Messungen 143
6.7. FIR-spektroskopische Messungen 143
6.8. Ramanspektroskopische Messungen 144
6.9. Reflexionsspektroskopische Messungen 145

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S 146

P R O G R A M M A N H A N G 148

1. EINLEITUNG

Sauerstoffperowskite mit Kationenordnung sind für die Stöchiometrien $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$, $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ und $A_2^{II}B^{I}M^{VII}O_6$ bekannt [1]. Daneben sind Verbindungen mit Fehlstellen im Kationengitter denkbar, die sich von den oben genannten Prototypen durch Erhöhung der B-Ionenladung und Ladungskompensation durch Fehlstellen ableiten. Perowskite folgender Stöchiometrien konnten bisher erhalten werden: $A_2^{II}M^{V}_{3/5}\square_{2/5}M^{V}O_6$ (2, 3), $A_2^{II}B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ (4-10), $A_2^{II}B^{II}_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$ (11) und $A_2B^{III}_{1/3}\square_{2/3}M^{VII}O_6$ (12).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Darstellung und Untersuchung von Sauerstoffperowskiten mit M^{V}-Ionen. Der erste Teil (Abschnitt 3.) beschäftigt sich mit Verbindungen des Prototyps $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$. Neben ihrer Synthese stehen Intensitätsberechnungen und spektroskopische Untersuchungen im Vordergrund. In einem zweiten Teil (Abschnitt 4.) wird das Verhalten von 3/5-Perowskiten bei Mischkristall- (MK)-Bildung mit M^{VI}-Verbindungen $A_2B^{II}M^{VI}O_6$ und $A_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ am Beispiel der Reihen Ba_2GdSbO_6-Ba_2CaUO_6 und Ba_2GdSbO_6-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ untersucht. Weiterhin soll die Frage nach der Existenz von hypothetischen Verbindungen der Stöchiometrie $A_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{V}O_{11/2}$ geklärt werden. Hierfür wurde das System $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ gewählt. Der dritte Teil der Arbeit (Abschnitt 5.) hat neue Perowskite mit Lücken im Kationengitter zum Gegenstand. Verbindungen der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}M^{V}O_6$ leiten sich in formal gleicher Weise aus dem Prototyp $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$ her wie z.B. die Zusammensetzung $A_2^{II}B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ aus $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$. Mit $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ gelang es, den ersten Vertreter dieser neuen Klasse von Perowskiten darzustellen. Syntheseversuche weiterer Verbindungen werden mitgeteilt, ebenso die Eigenschaften von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$.

Daneben lassen sich aus den oben genannten Prototypen auch Perowskite der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{IV}M^{V}_{4/5}\square_{1/5}O_6$ und $A_2^{II}B^{III}M^{VI}_{5/6}\square_{1/6}O_6$ ableiten. Mit $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ und $Ba_2SEU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ (SE = Gd, Lu) glückte ebenfalls die Synthese erster Beispiele, deren Eigenschaften berichtet werden.

Mit Abschnitt 2. ist der Arbeit ein Kapitel vorangestellt, das die in den folgenden Teilen 3.-5. verwendeten Methoden zusammenfassend darstellt.

Neben den im folgenden zusammengestellten Ergebnissen wurde über weitere Arbeiten bereits getrennt berichtet:

1) G. RAUSER u. S. KEMMLER-SACK, "Strukturbestimmungen an geordneten Perowskiten des Typs $Ba_2B^{III}_{0,67}M^{VI}O_6$", Z.anorg. allg.Chem. 429, 181 (1977)

2) G. RAUSER u. S. KEMMLER-SACK, "Über Eigenschaftsänderungen beim Einbau von Ta^{V} in $Ba_2Gd_{0,67}UO_6$", Z.anorg. allg. Chem. 431, 239 (1977)

3) A. FADINI, I. JOOSS, S. KEMMLER-SACK, G. RAUSER, H.-J. ROTHER, E. SCHILLINGER, H.-J. SCHITTENHELM u. U. TREIBER, "Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an geordneten Perowskiten $A_2^{II}BMO_6$ I MO_6-Oktaeder: Symmetrie, Kraftkonstanten und Abstände", Z.anorg.allg. Chem. 439, 35 (1978)

4) G. RAUSER u. S. KEMMLER-SACK, "Über geordnete Perowskite mit Kationenfehlstellen. II Der Ersatz von U^{VI} durch Nb^{V} in $Ba_2Gd_{0,67}\square_{0,33}UO_6$", Z.anorg.allg.Chem. 439, 237 (1978)

5) G. RAUSER u. S. KEMMLER-SACK, "Über $Ba_2Ce_{0,75}SbO_6$ - den ersten Vertreter einer weiteren Perowskitvariante", Z.anorg.allg.Chem. 439, 255 (1978)

2. Allgemeine Darstellung der verwendeten Methoden

2.1. Darstellungsmethoden

Für die Präparation werden die auf 0,3 mg genau eingewogenen stöchiometrischen Gemische der Ausgangsprodukte ($BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, $SrCO_3$, Sc_2O_3, Y_2O_3, Ga_2O_3, In_2O_3, Sb_2O_3, CeO_2, SE_2O_3, Nb_2O_5, Ta_2O_5 und U_3O_8) auf drei unterschiedliche Weisen weiter behandelt:

I) Trockencarbonatmethode (TC)
II) Trockennitratmethode (TN)
III) Nassnitratmethode (NN)

Während bei den Trockenmethoden die Oxide und Carbonate bzw. Nitrate direkt einzusetzen sind, werden Oxide und Nitrate bei der Nassnitratmethode mit ca. 2o ml konzentrierter HNO_3 übergossen, teilweise gelöst und dann unter ständigem Umschwenken zur Trockne eingedampft. Der daraus resultierende Vorteil der besseren Durchmischung und erhöhten Reaktionsfähigkeit der Ausgangskomponenten beeinflusst die anschliessende Festkörperreaktion jedoch nicht immer günstig. Möglicherweise beteiligt sich das zwischenzeitlich auftretende Kristallwasser an unerwünschten Nebenreaktionen.

Die Nitrate der NN-Präparate zersetzen sich beim anschliessenden Erhitzen auf 55o°C, die der TN-Präparate erst bei ca. 7oo°C in wesentlich langsamerer Reaktion als bei NN. Nach der Zersetzung werden die fein pulverisierten und innig verriebenen Oxidgemische (TN und NN) ebenso wie die Ausgangsprodukte nach TC ca. 18 h auf 7oo°C erhitzt. Die Aufheizgeschwindigkeit für alle Sb-haltigen Präparate beträgt 1oo°/d bis eine Temperatur von 1ooo°C erreicht ist. Nach dieser Vorbehandlung werden alle Reaktionsprodukte zwischen 1ooo und 145o°C getempert, nach jedem Glühintervall verrieben und röntgenographisch auf das Fortschreiten der Reaktion untersucht.

2.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen nach der Zählrohrgoniometermethode (s. auch unter 6.) dienten zunächst der Verfolgung des Reaktionsablaufs, weiter der Beurteilung des entstandenen Präparats bezüglich Reinheit und evt. gebildeter Nebenprodukte und schliesslich der quantitativen Auswertung (Gitterkonstanten, Intensitäten). Ein besonders aufschlussreicher Hinweis dafür, ob in einem Perowskit A_2BMO_6 eine Ordnung von B- und M-Ionen auf den Oktaederplätzen vorliegt, ist im Auftreten von Überstrukturreflexen zu sehen. Bei kubischer Gittersymmetrie führt ihre Gegenwart zur Verdopplung der Zellabmessungen, wobei für diese zusätzlichen Interferenzen stets h,k,l = ungerade gilt. Das Auftreten von Überstrukturreflexen erlaubt jedoch nicht, auf vollständige Ordnung der entsprechenden Kationen zu schliessen. Dies muss den Intensitätsberechnungen vorbehalten bleiben.

2.3. Intensitätsberechnungen

Intensitätsberechnungen können zur Klärung der Frage nach der Art der Verteilung der Ionen auf die Gitterplätze beitragen. Von besonderem Interesse ist hier das Verhalten der B- und M-Ionen in $A_2^{II}BMO_6$, da sie geordnet oder statistisch auf die Oktaederplätze verteilt sein können.

Bei geordneter Verteilung von B und M befinden sich in der Raumgruppe Fm3m (O_h^5) vier Formeleinheiten A_2BMO_6 auf folgenden Punktlagen:

4 M in 4a : 0,0,0

4 B in 4b : 1/2,1/2,1/2

8 A in 8c : 1/4,1/4,1/4; 3/4,3/4,3/4

24 O in 24e : x,0,0; 0,x,0; 0,0,x;
$\bar{x}$,0,0; 0,$\bar{x}$,0; 0,0,$\bar{x}$;

Zur Beschreibung einer statistischen Verteilung kann die Raumgruppe Pm3m (O_h^1) mit 1/2 Formeleinheit A_2BMO_6 = $AB_{1/2}M_{1/2}O_3$ und folgenden Lagen gewählt werden:

1/2 M und 1/2 B in 1a : 0,0,0

1 A in 1b : 1/2,1/2,1/2

3 O in 3d : 1/2,0,0; 0,1/2,0; 0,0,1/2

Daneben können die Intensitäten für Modelle mit nur partieller Ordnung (als Fm3m' bezeichnet) berechnet werden. Für sie werden in der Raumgruppe Fm3m die Punktlagen 4a und 4b mit M(4-u) und B u bzw. B(4-u) und M u besetzt, während die Lagen für A und O erhalten bleiben. Für u gilt dabei $2 > u > 0$. Vollständiger Ordnung (Fm3m) entspricht u = 0, statistischer Verteilung (Pm3m) von B und M auf den Oktaederplätzen: u = 2. Zwischen diesen beiden Grenzfällen kann in der Regel durch die nur für Fm3m zu erwartenden Überstrukturreflexe unterschieden werden. Die Gleichung für deren Intensität enthält den Faktor $(f_B - f_M)^2$ [13]. Da f der Elektronenzahl des betreffenden Ions proportional ist, lässt sich die Intensität der Überstrukturinterferenzen leicht abschätzen. Es sind auch Fälle denkbar, bei denen die B- und M-Ionen gleiche oder ähnliche Streufaktoren f besitzen, sodass eine Unterscheidung zwischen Ordnung und Statistik über eine Intensitätsberechnung nicht möglich ist. Zu den Verbindungen A_2BMO_6 mit $(f_B - f_M)^2 = 0$ gehören solche mit den Ionenkombinationen B/M = Y/Nb, In/Sb und Lu/Ta. Bei ihnen müssen andere Untersuchungsmethoden wie z.B. die Raman-Spektroskopie hinzugezogen werden, um die Frage nach der Verteilung der Kationen auf die Oktaederplätze zu klären.

2.4. Dichteberechnung, Umrechnungsfaktoren für verschiedene Dichtemodelle und Anleitung zur Aufstellung allgemeiner Formeln für definierte Dichtemodelle in Mischkristallreihen

Die Röntgendichte [g/cm^3] einer Verbindung des Molekulargewichts MG mit N Formeleinheiten (FE) in der Elementarzelle (EZ) des Volumens V wird nach folgender Formel berechnet:

$$d_{röntg.} = \frac{N \cdot MG}{V \cdot N_L}$$

N_L ist dabei die Loschmidtsche Zahl. Können verschiedene Modelle zur Berechnung von $d_{röntg.}$ gewählt werden, so erlaubt ein Vergleich mit der Pyknometerdichte (s. unter 6.) - bei genügend grossem Unterschied der berechneten Werte - die für den jeweiligen Fall zutreffende Besetzungsart des Gitters zu bestimmen. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die an Pulvern gemessene Dichte um ca. 1 - 4 % unter dem theoretischen Wert liegt, da mit einer unvollständigen Benetzung durch die Sperrflüssigkeit zu rechnen ist (z.B. bei Porenbildung).

Für kubische, geordnete Perowskite des Typs $A_2^{II}BMO_6$ sind mit N = 4 (Raumgruppe Fm3m, Punktlagen s. unter 2.3.) in der dichtesten Packung der AO_3-Schichten alle vom Sauerstoff gebildeten Oktaederlücken vollständig besetzt, sodass weitere Dichtemodelle nicht erforderlich sind. Die Summe der Ladungen von B und M beträgt 8 und lässt die Kombinationen I/VII, II/VI und III/V zu.

Weitere Ladungskombinationen wie III/VI, IV/V oder V/V sind ebenfalls möglich, erfordern aus Gründen der Elektroneutralität jedoch eine Änderung der Stöchiometrie in der Weise, dass die Anzahl der Kationen - bezogen auf die sechs Sauerstoffionen der ursprünglichen Zusammensetzung A_2BMO_6 - sinkt. Für eine solche Verbindung bestehen zwei Möglichkeiten der Ionenverteilung: Entweder enthält sie

a) Lücken im Kationengitter bei vollbesetztem Sauerstoffgitter

oder aber

b) bei Vollbesetzung des Kationengitters Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen.

Für den Fall a) errechnet sich die Dichte nach obiger Formel mit N = 4; im zweiten Fall dagegen ist die Anzahl der Atome/EZ erhöht, was rechnerisch durch eine Vergrösserung der Zahl der FE/EZ = N' auszudrücken ist, mit N' = N.f . Der Umrechnungsfaktor f für ein vollständig besetztes Kationengitter (4 Kationenpositionen) ist der Quotient aus 4 und der Anzahl der in der Formel tatsächlich enthaltenen Kationen (z.B. für $A_2^{II}B^{IV}_{3/4}M^{V}O_6$ f = 4/3,75 = 16/15).

Ebenfalls realisiert sind Verbindungen, in denen die Summe der Ladungen von B und M nur 7 beträgt, z.B. $Ba_2ZnTaO_{5,5}$ [14]. Der Sauerstoffgehalt muss demgemäss niedriger sein als für die Stöchiometrie $A_2^{II}BMO_6$. Zwei Modelle sind auch hier für die Dichteberechnung denkbar:

c) Belässt man Lücken im Sauerstoffgitter (N=4), so reichen die Kationen gerade zur Besetzung aller oktaedrisch koordinierten Kationenpositionen (s. unter 2.3.)

d) bei Vollbesetzung des Sauerstoffgitters müssen überzählige Kationen auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden. Die Zahl der FE/EZ ist erhöht: N' = N.f', wobei f' = 6/5,5 = 12/11 (im Unterschied zu b) wird der Faktor mit f' bezeichnet).

Denkbar, bisher jedoch nur in MK realisiert [15, 16] sind Perowskite der Stöchiometrie $A_2^{II}B^{III}_{2/3}M^{V}O_{11/2}$. Für die Dichteberechnung kommen zwei Modell in Frage:

e) Sowohl das Sauerstoff- als auch das Kationenteilgitter enthält Lücken (N=4)

f) alle Gitterpositionen sind besetzt (s. 2.2.). Dies Modell stellt einen Spezialfall dar mit N' = 4.f = 4.f', wobei f = 4/3,66 bzw. f' = 6/5,5 = 12/11 .

Komplizierter sind die Verhältnisse bei MK-Bildung zwischen zwei der oben beschriebenen Stöchiometrietypen. Im folgenden werden nur die beiden für diese Arbeit interessierenden Kombinationen betrachtet.

Die MK-Bildung zwischen $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$ (I) und $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M^{VI}O_6$ (II) führt zur integrierten Formel $A_2^{II}B_{2/3+x/3}^{III}M_x^{V}M_{1-x}^{VI}O_6$. Für (I) ist nur ein Dichtemodell sinnvoll, für (II) jedoch zwei (a) und b)), daher ergeben sich für die MK-Reihe wieder zwei Modelle:

α) Das Sauerstoffteilgitter ist vollbesetzt; entsprechend dem Anteil (II) innerhalb der MK-Reihe bleibt ein Teil der Kationenplätze unbesetzt: N=4.

β) Das Kationenteilgitter wird vollbesetzt; überschüssiger Sauerstoff muss auf Zwischengitterplätze ausweichen. Die Zahl der FE/EZ wird grösser als 4; N' = 4.f, wobei f = 4/(3,67 + o,33x) = 12/(11 + x) keine Konstante mehr ist, sondern eine Funktion von x.

Die MK-Bildung zwischen $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M^{VI}O_6$ (II) und $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M^{V}O_{11/2}$ (III) führt zur integrierten Formel $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M_y^{V}M_{1-y}^{VI}O_{6-y/2}$ (IV). Fünf Modelle sind denkbar:

A) Sowohl das Sauerstoff- als auch das Kationenteilgitter ist unvollständig besetzt (N=4).

B) Die aufgrund der Stöchiometrie in (II) möglichen Lükken im Kationengitter werden aufgefüllt. In Abhängigkeit von y besetzt der zusätzliche Sauerstoff freie Anionenplätze, die aus (III) resultieren, sowie Zwischengitterplätze; N' = 4.f, wobei f = (4-y/3)/3,67 = (12-y)/11 .

C) Die aufgrund der Stöchiometrie in (III) möglichen Lükken im Kationengitter werden aufgefüllt. In Abhängigkeit von y besetzt der zusätzliche Sauerstoff freie Anionenplätze die aus (III) resultieren und wenige Zwischengitterplätze. Letztere sind erforderlich, da in (II) das Anionen-/Kationenverhältnis grösser ist als in (III); N' = 4.f, wobei f = (3,67 + o,33y)/3,67 = (11+y)/11 .

D) Das Sauerstoffgitter ist vollständig besetzt, das Kationenteilgitter behält einen Teil der entsprechend (IV) möglichen Lücken; N' = 4.f', wobei f' = 12/(12-y).

E) Das Kationengitter ist vollständig besetzt. Überschüssiger Sauerstoff muss auf Zwischengitterplätzen untergebracht werden; N' = 4.f, wobei f = 12/11.

Die Modelle C und D weisen in der praktischen Berechnung (s. unter 4.3.), nur kleine Unterschiede auf. Allerdings besitzt C - wie auch B - nur geringe Wahrscheinlichkeit, da weniger der MK als vielmehr die Verbindung (III) bzw. (II) den Anstoss zur Rechnung gibt.

Der Umrechnungsfaktor f bzw. f', der jeweils als Quotient aus der Anzahl der für das betreffende Modell notwendigen Kationen bzw. Anionen und der in der stöchiometrischen Formel tatsächlich vorhandenen gebildet und zur Dichteberechnung gebraucht wird, ermöglicht ausserdem auf sehr einfache Weise die Berechnung der Ionenverteilung in der Elementarzelle für ein bestimmtes Modell und zwar als Funktion von x bzw. y. Als Beispiel diene das unter 4.3. verwendete Modell D. Die Formel $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M_y^{V}M_{1-y}^{VI}O_{6-y/2}$ (IV) enthält Stöchiometrie und Molekulargewicht der Verbindung als Funktion von y. Beweist die Dichtemessung die Gültigkeit von Modell D, so bedeutet dies, dass - bei in diesem System pseudokubischer Aufstellung - die Elementarzelle 4(12/(12-y)) Formeleinheiten $A_2^{II}B_{2/3}^{III}M_y^{V}M_{1-y}^{VI}O_{6-y/2}$ enthält. Nach dem Ausmultiplizieren ergibt sich

$4 \cdot A_{24/(12-y)}^{II}B_{8/(12-y)}^{III}M_{12y/(12-y)}^{V}M_{12(1-y)/(12-y)}^{VI}O_6$.

Werden die Ionen auf die nach der Erfahrung wahrscheinlichsten und mittels einer Intensitätsberechnung gegebenenfalls verifizierbaren Plätze verteilt, so folgt:

$A_2^{II}(A_{2y/(12-y)}^{II}B_{2/3+(2y/3)/(12-y)}^{III}M_{y^2/(12-y)}^{V}M_{y(1-y)/(12-y)}^{VI})$ $\cdot M_y^{V}M_{1-y}^{VI}O_6$.

Solche kompliziert aussehende , aber auf einfache Weise erhältliche allgemeine Formeln dienen dem besseren Verständnis der Eigenschaften entsprechender MK-Reihen.

2.5. Schwingungsspektroskopie und Kraftkonstantenberechnung

Das Gitter geordneter Perowskite A_2BMO_6 ist für Strukturuntersuchungen mit schwingungsspektroskopischen Methoden gut geeignet, da es wegen der Ladungsunterschiede zwischen B- und M-Ionen (2/6, 3/5) in erster Näherung als ein Verband von isolierten MO_6-Oktaedern aufgefasst werden kann, der in das Gitter der A- und B-Ionen eingebettet ist. Es sind daher bereits ohne Berücksichtigung der A- und B-Ionen Auskünfte über die Geometrie der MO_6-Oktaeder zu erhalten.

Geordnete Sauerstoffperowskite A_2BMO_6 besitzen bei kubischer Gittersymmetrie die Raumgruppe Fm3m (O_h^5) mit der unter 2.3. angegebenen Besetzung der Punktlagen 4a, 4b, 8c und 24e. Die Punktgruppe, Lagegruppe und Faktorgruppe der hier interessierenden MO_6-Oktaeder ist jeweils O_h. Die Faktorgruppenanalyse (k=0) liefert für eine Formeleinheit A_2BMO_6 pro spektroskopischer Elementarzelle folgende irreduzible Darstellungen der optisch aktiven Grundschwingungen:

$$\Gamma = 1\,A_{1g} + 1\,E_g + 1\,T_{1g} + 2\,T_{2g} + 4\,T_{1u} + 1\,T_{2u}$$

Die Zuordnung der Frequenzen wird durch eine Unterscheidung zwischen Schwingungen innerhalb der MO_6-Oktaeder ($\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, ν_3 und ν_4 (T_{1u}), $\nu_5(T_{2g})$, $\nu_6(T_{2u})$) und den Gitterschwingungen ($T_1(T_{2g})$, T_2 und T_3 (T_{1u}), $R_1(T_{1g})$) erleichtert [6, 7, 15-21]. Hiervon sind für die Symmetrie O_h die ν_1, ν_2, ν_5 und T_1 ramanaktiv, die ν_3, ν_4, T_2 und T_3 IR-aktiv, die ν_6 und R_1 inaktiv.

Die ramanaktive Valenzschwingung ν_2 ist in ihrer Intensität stark vom π-Anteil der M-O-Bindung abhängig [18, 19]. Nach den experimentellen Ergebnissen in [21] wird sie allein in Perowskiten mit d^{10}-konfigurierten M-Ionen (z.B. Sb^V, Te^{VI}) beobachtet, während nach [18, 19] auch bei edelgaskonfigurierten M-Ionen (W und Mo) eine ν_2 - allerdings von geringer Intensität - erkennbar ist.

Gitterverzerrungen oder der Einbau von Kationenfehlstellen führen zu Deformationen der MO_6-Oktaeder. Hierbei können entweder alle MO_6-Oktaeder gleichartige Symmetrieerniedrigungen erfahren oder sie können in zwei oder mehrere Gruppen unterschiedlich verzerrter Oktaeder zerfallen. Da sich mit röntgenographischen Methoden die Sauerstofflagen neben den Positionen der in den hier untersuchten Perowskiten stets sehr viel stärker streuenden Kationen nur mit geringer Genauigkeit bestimmen lassen, können Punktgruppe, Lagegruppe und Faktorgruppe häufig nicht angegeben werden. In vielen Fällen lässt sich mit schwingungsspektroskopischen Methoden jedoch erkennen, ob eine oder mehrere Sorten an MO_6-Oktaedern vorliegen und ob diese die Punktsymmetrie O_h oder davon abweichende Symmetrie besitzen. Am Beispiel von Ba_2ZnTeO_6 mit zwei kristallographisch verschiedenen Sorten an TeO_6-Oktaedern konnte die Punktsymmetrie durch die Analyse der Schwingungsspektren bestimmt bzw. auf zwei mögliche Punktgruppen eingeschränkt werden [40].

Bei Anwendung der Auswahlregeln auf die inneren MO_6-Oktaederschwingungen lassen sich die geordneten Sauerstoffperowskite A_2BMO_6 in drei Gruppen einteilen [21]:

1) Perowskite mit MO_6-Oktaedern der Punktsymmetrie O_h,

2) Perowskite mit MO_6-Oktaedern erniedrigter Punktsymmetrie,

3) Perowskite mit verschiedenen Sorten an MO_6-Oktaedern.

Eine Betrachtung der Gitterschwingungen zeigt, dass in der Regel eine Symmetrieerniedrigung der MO_6-Oktaeder sich in entsprechender Weise auf die Gitterschwingungen der Rasse T_{2g} auswirkt. Im folgenden sind die an einer Reihe von Sauerstoffperowskiten gewonnenen Ergebnisse für die inneren MO_6-Oktaederschwingungen und die Gitterschwingungen getrennt, jedoch unter dem Aspekt ihrer gegenseitigen Beeinflussung zusammengestellt.

2.5.1. Innere Schwingungen

Zur Unterscheidung zwischen den Gruppen 1, 2 und 3 (s.o.) sind die Ramanspektren in der Regel besser geeignet als die IR-Spektren: Die drei ramanaktiven inneren Schwingungen $\nu_1(A_{1g})$, $\nu_2(E_g)$, $\nu_5(T_{2g})$ und die Gitterschwingung $T_1(T_{2g})$ gehören zu drei verschiedenen Rassen; sie verteilen sich über einen weiten Frequenzbereich, wobei die Energieunterschiede zwischen den beiden Schwingungen gleicher Rasse ν_5 und T_1 genügend gross sind, um das Auftreten von Kopplungen zu verhindern. Dagegen gehören die beiden IR-aktiven inneren Schwingungen ν_3, ν_4, ebenso wie die IR-aktiven Gitterschwingungen T_2 und T_3 zur Rasse T_{1u}. Es kann zu Kopplungen kommen, die an einer Vergrösserung der Halbwertsbreite erkennbar sind [22]. Hiervon werden besonders die um 100 - 200 cm^{-1} auseinanderliegenden Schwingungen ν_4, T_2 und T_3 betroffen, wobei die Kopplungen je nach Lage der Frequenzen zwischen einzelnen besonders stark sind. Dagegen ist die frequenzhöchste Schwingung, ν_3, stets getrennt zu beobachten, sie kann daher ebenfalls zur Unterscheidung zwischen den Gruppen 1, 2 und 3 herangezogen werden.

Die Zugehörigkeit zu den Gruppen 1 oder 2 geht besonders deutlich aus dem Profil der $\nu_5(T_{2g})$ hervor. Perowskite der Gruppe 1 besitzen ein Singulett (vollständige Entartung), solche der Gruppe 2 entweder ein Dublett oder ein Triplett.

Ein weiteres Kriterium für die Zugehörigkeit zur Gruppe 1 oder 2 ist der T_1-Bereich (s. unter 2.5.2.), sowie das Alternativverbot; dieses muss für die Gruppe 1 befolgt werden, während eine Durchbrechung die Zugehörigkeit zu Gruppe 2 anzeigt.

In einigen Fällen wird die Qualität der Ramanspaktren durch Lumineszenzerscheinungen gemindert (z.B. Ba_2GdNbO_6, Ba_2GdTaO_6, Ba_2GdSbO_6), so dass Aufspaltungen nicht mehr erkennbar sind. Hier muss für die Zuordnung zur Gruppe 1 oder 2 das ν_3-Profil herangezogen werden.

Zur Unterscheidung zwischen Perowskiten der Gruppe 3 und solchen der Gruppe 1 und 2 erweist sich der ν_1-Bereich als besonders geeignet: Während Verbindungen der Gruppe 1 und 2 nur eine Sorte an MO_6-Oktaedern enthalten und die nichtentartete ν_1(A) als Singulett erscheinen muss, zeigt das Auftreten mehrerer ramanaktiver Frequenzen im ν_1-Gebiet die Gegenwart verschiedener MO_6-Oktaedersorten und damit die Zugehörigkeit zu Gruppe 3 an.

Bei Verbindungen der Gruppe 3 ist das Vorliegen mehrerer Oktaedersorten z.T. auch im ν_5-, ν_3- oder T_1-Bereich erkennbar.

Bei Abwesenheit von Kopplungen bereitet die Zuordnung der inneren Schwingungen für Perowskite der Gruppe 1 und 2 wegen der unterschiedlichen Frequenzen der einzelnen charakteristischen Schwingungen - auch bei Aufhebung der Entartung - keine Schwierigkeiten. Die Frequenzen bzw. Frequenzbereiche sind in den einzelnen Tabellen entsprechend gekennzeichnet. Bei Kopplungen muss auf eine Zuordnung für den betreffenden Frequenzbereich verzichtet werden. Dies trifft auch auf Perowskite der Gruppe 3 zu. In den Tabellen sind diese Bezirke mit einem gemeinsamen Doppelpfeil verbunden. Bei Verbindungen der Gruppe 3 ist bei Fehlen von Kopplungen eine Frequenzzuordnung zu den verschiedenen MO_6-Oktaedersorten möglich. Diese ist jeweils tabelliert.

2.5.2. Gitterschwingungen

Von den Gitterschwingungen sprechen die beiden IR-aktiven, T_2 und T_3, empfindlich auf die Besetzung der B- und A-Plätze an, so dass sie als charakteristische Frequenzen dienen können. Die Lage der T_2 ist durch die Besetzung der B- und diejenigen der T_3 durch die der A-Positionen zu beeinflussen, wobei sich beide Frequenzen bei gleicher Ladung der A- bzw. B-Ionen mit zunehmender Ionenmasse erwartungsgemäss nach niedrigeren Energien verschieben. Aus der

Frequenzlage ergibt sich damit die Besetzungsart der A- und B-Plätze.
Die Lage der T_2 hängt daneben auch von der Natur der M-Ionen ab, wobei jedoch keine Beziehung zwischen Frequenzverschiebung und der Masse der M-Ionen besteht. Die Besetzungsart der A-Positionen hat dagegen keinen Einfluss auf die T_2.

Substitutionen in B sind bei hinreichender Ladungs- bzw. Massendifferenz am Auftreten getrennter T_2-Frequenzen zu erkennen [22, 23].

Die Frequenz der T_3 ist ausser durch die A-Ionen sowohl durch die Besetzung der B- als auch der M-Positionen zu beeinflussen.

Die Lage der ramanaktiven Gitterschwingung T_1 hängt ebenfalls von der Besetzung aller Teilgitter ab.

Symmetrieerniedrigungen lassen sich im Gitterschwingungsbereich an einer Aufspaltung der $T_1(T_{2g})$ erkennen, da hier im Gegensatz zu den IR-aktiven Frequenzen T_2 und T_3 keine Kopplungen (s.o.) auftreten. In Perowskiten der Gruppe 1 muss die T_1 dagegen entartet sein und daher als Singulett erscheinen. Für die meisten Verbindungen der Gruppe 2 geht eine teilweise oder vollständige Aufhebung der Entartung für die T_1 mit derjenigen der $\nu_5(T_{2g})$ parallel. Daneben gibt es wenige Beispiele, bei denen die T_1 bereits aufgespalten ist, während die ν_5 noch als verbreitertes Singulett erscheint und umgekehrt. Die z.T. schlechte Auflösung der vorliegenden Ramanspektren verhindert in vielen Fällen die Beobachtung des zuletzt beschriebenen Effekts.

2.5.3. Kraftkonstanten

Für die Berechnung der Kraftkonstanten wurden die in den ersten Spalten der entsprechenden Tabellen aufgeführten Frequenzen verwendet. Bei nichtentarteten Schwingungen fanden die den Spektren direkt entnommenen Bandenschwerpunkte Verwendung.

Die Berechnung der Kraftkonstanten für die Gruppe MO_6 der Symmetrie O_h erfolgte in drei Schritten unter Verwendung eines Programms von A. FADINI [a]:
Zunächst wurden nach $F_{zz} = \lambda_z/G_{zz}$ [24], S.19 mit $\lambda_z = c \cdot \nu_z^2$ [24], S.21 die Symmetriekraftkonstanten F_{zz} bestimmt (Umrechnungsfaktor $c = 5.89146 \cdot 10^{-7}$, ν_z: beobachtete Frequenz, G_{zz}: Diagonalelement der inversen Matrix der kinetischen Energie [24], S.255). Die Gleichungen für die Symmetriekraftkonstanten $F_{11} - F_{66}$ lauten:

$$F_{11} = c \cdot \nu_1^2/\mu_O$$
$$F_{22} = c \cdot \nu_2^2/\mu_O$$
$$F_{33,\text{entk.}} = c \cdot \nu_3^2/(\mu_O+2\mu_M)$$
$$F_{44,\text{entk.}} = c \cdot \nu_4^2/2r_{MO}^{-2}\ (\mu_O+4\mu_M)$$
$$F_{55} = c \cdot \nu_5^2/4r_{MO}^{-2}\ \mu_O$$
$$F_{66} = c \cdot \nu_6^2/2r_{MO}^{-2}\ \mu_O$$

Dabei entsprechen die $F_{33,\text{entk.}}$ und $F_{44,\text{entk.}}$ der Entkopplungslösung, einer Näherung, die eine mögliche Kopplung der Schwingungen gleicher Rasse ($\nu_3(T_{1u})$ und $\nu_4(T_{1u})$) nicht berücksichtigt und dem harmonischen Oszillator entspricht.

Der zweite Schritt besteht in der Lösung des Eigenwertproblems für die Rasse T_{1u} (Ordnung n = 2) nach dem Verfahren der nächsten Lösung [25]. Als Ausgangsbasis für die

---

a) Herrn Dr. A.Fadini danke ich für die Überlassung der Programme zur Berechnung von Kraftkonstanten, sowie von M-O-Abständen und Bindungsgraden(s.u.).

Berechnung der Symmetriekraftkonstanten F_{33} und F_{44} sowie für F_{34} wird die Entkopplungslösung $F_{33,entk.}$ und $F_{44,entk.}$ verwendet.

Im dritten Schritt schliesst sich die Berechnung der Valenzkraftkonstanten f_{MO} und ihrer Kopplungsglieder $f_{MO/MO}$ und $f'_{MO/MO}$ für innere Koordinaten an. Sie ergeben sich durch Kombination der in [24], S.255 aufgeführten Gleichungen

$$F_{11} = f_{MO} + 4f_{MO/MO} + f'_{MO/MO}$$
$$F_{22} = f_{MO} - 2f_{MO/MO} + f'_{MO/MO}$$
$$F_{33} = f_{MO} - f'_{MO/MO}$$

zu
$$f_{MO} = \frac{1}{6}\left[F_{11}(A_{1g}) + 2F_{22}(E_g) + 3F_{33}(T_{1u})\right]$$
$$f_{MO/MO} = \frac{1}{6}\left[F_{11}(A_{1g}) - F_{22}(E_g)\right]$$
$$f'_{MO/MO} = f_{MO} - F_{33}(T_{1u})$$

Die Ermittlung der Valenzkraftkonstanten f_{MO} ist wegen des Fehlens der ν_2 bei M = Nb, Ta und U nur bei Gleichsetzung von F_{22} und F_{33} möglich, woraus weiterhin $f_{MO/MO} = f'_{MO/MO}$ folgt. Für Sb-Verbindungen mit beobachtbarer ν_2 können F_{22} und F_{33} sowie diese beiden Kopplungskraftkonstanten getrennt berechnet werden.

Die für die Rechnung erforderlichen M-O-Abstände wurden für r_{NbO}, r_{TaO} und r_{SbO} zu 1.90 Å, für r_{UO} zu 2.02 Å angenommen. Den Ausdrücken für G_{11}- G_{55} und F_{11} - F_{55} entsprechend [24], S.255 beeinflussen sie allein die Deformationskraftkonstanten F_{44} und F_{55} in nennenswerter Weise, während F_{11} - F_{33} und f_{MO} von ihnen praktisch unabhängig sind . (Allein für F_{33} ergibt sich über die schwache Kopplung - s. die kleinen Werte der F_{34} in den jeweiligen Tabellen - mit der F_{44} eine geringfügige Abhängigkeit). Damit gehen die aus den f_{MO}-Werten berechneten M-O-Abstände (s.u.) ohne weitere Voraussetzungen allein aus den Valenzkraftkonstanten hervor.

2.5.4. M-O-Abstände und Bindungsgrade

Aus den nach 2.5.3. bestimmten Valenzkraftkonstanten f_{MO} lassen sich bei Kombination der von JENSOVSKY erweiterten BADGER-Regel mit den Formeln von SIEBERT zur Bestimmung der Bindungsgrade die M-O-Abstände berechnen. Ein hierfür geeigneter Iterationszyklus wurde unter [26] mitgeteilt. Für die hier durchgeführten Berechnungen der M-O-Abstände und Bindungsgrade N fand ein Programm von A.FADINI [a] Verwendung. Der Gang der Rechnung ist im folgenden zusammengefasst.

Zunächst wird der Bindungsgrad N nach der SIEBERTschen Formel

$$N = 0.57(f_{MO,N}/f_{MO,1}) + 0.43(f_{MO,N}/f_{MO,1})^{1/2} \qquad (1)$$

abgeschätzt. Dabei ist die Kraftkonstante für ideale Einfachbindung $f_{MO,1}$ nach $f_{MO,1} = 7.2\, Z_M Z_O / n_M^3 n_O^3$ (mdyn/Å) mit Z_M bzw. Z_O Kernladungszahl und n_M bzw. n_O Hauptquantenzahl der Valenzelektronen von Atom M bzw. O zu berechnen, während $f_{MO,N}$ aus der Kraftkonstantenberechnung (s. 2.5.3.) übernommen wird.

Mit dem Bindungsgrad N aus (1) als 1. Näherung wird in die JENSOVSKYsche Form der BADGER-Regel

$$r_{MO,N} = a \cdot (f_{MO,N})^{-1/3} + b \cdot \log N + c \qquad (2)$$

zur Berechnung des Bindungsabstandes $r_{MO,N}$ eingegangen, wobei für die Konstanten die Werte a = 4.194 ; b = 1.477 und c = -1.068 einzusetzen sind.

Mit dem so in 1. Näherung berechneten Bindungsabstand $r_{MO,N}$ wird der Bindungsgrad N nach der weiteren SIEBERTschen Formel

$$N = f_{MO,N} \cdot r_{MO,N} / f_{MO,1} \cdot r_{MO,1} \qquad (3)$$

---

a) Die Programme zur Berechnung der Kraftkonstanten sowie von M-O-Abständen und Bindungsgraden befinden sich - mit freundlicher Genehmigung von Herrn Dr. A.Fadini - im Programmanhang.

mit $r_{MO,1} = r_{M,1} + r_{O,1}$ in einer 2. Näherung bestimmt. Für $r_{M,1}$ und $r_{O,1}$ werden die Ionenradien eingesetzt.

Die Iteration erfolgt durch Einsetzen des Bindungsgrades N aus Gleichung (3) in Gleichung (2) zur Berechnung der 2. Näherung für den Bindungsabstand $r_{MO,N}$. Dieser wird wieder in Gleichung (3) eingesetzt und führt zur 3. Näherung für den Bindungsgrad N. Diese Iteration zwischen den Gleichungen (3) und (2) wird so lang fortgesetzt, bis die vorgegebene Genauigkeitsschranke von 10^{-4} Å erfüllt ist.

Für d^{10}-konfigurierte M-Ionen bedarf Gleichung (2) nach A.FADINI und S.KEMMLER-SACK der Erweiterung um das Glied +0.15 [26].

2.6. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen interessiert besonders der charge transfer (CT), d.h. Elektronenübergänge vom Sauerstoff zum hochgeladenen M-Ion. Daneben ist für Verbindungen, die Seltene Erden mit unvollständig besetztem 4f-Niveau enthalten, mit dem Auftreten von $4f^n \longrightarrow 4f^{n'}$-Übergängen zu rechnen. Weiterhin neigen U^{VI}-haltige Verbindungen erfahrungsgemäss bei hohen Temperaturen dazu, Sauerstoff abzugeben, wobei ein Teil des Urans in die fünfwertige Form übergeht. Daher ist für anreduzierte Präparate auch mit $5f \longrightarrow 5f$-Übergängen im Termsystem von U^V zu rechnen.

2.6.1. Der Charge Transfer

CT-Übergänge besitzen in der Regel hohe Intensität, sodass es sich in der Mehrzahl um erlaubte Elektronenübergänge handeln muss. Im Gegensatz zu den meisten d → d- und f → f-Übergängen sind höhere Anregungsenergien erforderlich (20 000 - 50 000 cm^{-1}); daher sind die Absorptionen häufig erst im UV anzutreffen.

Innerhalb des CT-Bereichs können z.B. in den gründlich untersuchten U^{VI}-Verbindungen zwei Gruppen verschiedener Intensität und Energie unterschieden werden, die eine Unterteilung in

1) intensive, energiereiche σ-Übergänge und

2) energieärmere π-Übergänge von geringerer Intensität

erlauben [22, 23]. Abbildung 1 zeigt ein einfaches M-O-Diagramm für CT-Übergänge $O \rightarrow M^{V \text{ bzw. } VI}$. Danach sind Elektronenübergänge aus bindenden (b) in antibindende (ab) MO und/oder - wenn vorhanden - in nichtbindende (nb) Orbitale des Metallions möglich. Die bindenden MO's vom Typ σ (O) und π (O) resultieren aus einer Linearkombination von Hybridorbitalen (Symmetrie O_h) des Sauerstoffs mit den zur σ- und π-Bindung befähigten Orbitalen des Metallions [27].

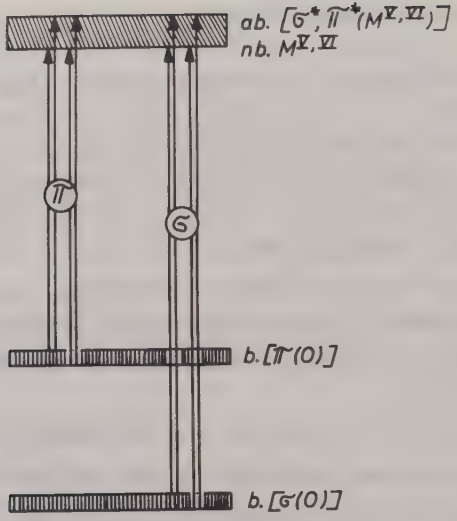

Abbildung 1 : Einfaches MO-Diagramm für charge transfer-Übergänge O → $M^{V \text{ bzw. } VI}$ für MO_6-Oktaeder

Im Gegensatz zum CT bei Übergangsmetallionen mit energetisch günstigem d-Niveau verfügt das sechswertige Uran über ein leeres, ebenfalls günstiges 5f-Niveau, sodass das MO-Diagramm entsprechend zu modifizieren ist. Das U^{VI} bringt als Zentralion sieben f-Orbitale, von denen im oktaedrischen Ligandenfeld je drei mit der Symmetrie t_{1u} bzw. t_{2u} zu σ- bzw. π-Bindungen geeignet sind, während das a_{2u}-Orbital für Bindungen zum Sauerstoff untauglich ist und als nichtbindend in das MO-Diagramm (s. Abb. 2) eingeht. Auf der Seite des Urans wurden Spin-Bahn-Kopplung und Konfigurationswechselwirkung, für den Sauerstoff die energetische Aufspaltung der zur σ- und π-Bindung befähigten Orbitale vernachlässigt. Nach diesem stark vereinfachten MO-Schema sind verhältnismässig energiearme

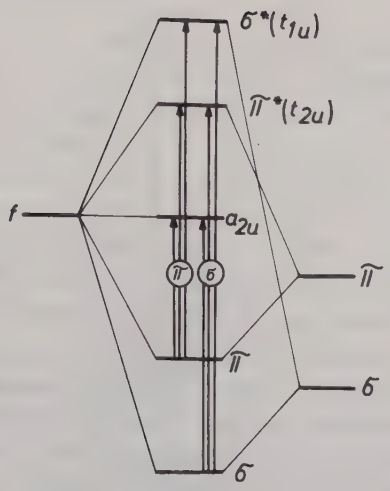

Abbildung 2 : MO-Diagramm für UO_6-Oktaeder der Symmetrie O_h

Übergänge mit π-Charakter von besetzten π-Niveaus in das leere, nichtbindende a_{2u}-Orbital sowie die ebenfalls leeren und antibindenden π*- bzw. σ*-MO's möglich. Energiereichere Übergänge mit σ-Charakter führen von den tiefer liegenden, besetzten σ-Niveaus ebenfalls in die nicht- bzw. antibindenden Orbitale a_{2u}, π* und σ* [23].

Bei geordneten Perowskiten mit nur wenig deformierten UO_6-Oktaedern und d^0-konfigurierten B-Ionen werden meist gelbe Farbtöne beobachtet [28].

Für UO_6-Oktaeder mit sehr unterschiedlichen U-O-Abständen kann das MO-Diagramm weiter modifiziert werden [23] (s. Abb. 3). Auf der Seite des Sauerstoffs ist zwischen den zu σ- und π-Bindung befähigten Orbitalen der sich in kurzem (σ^K und π^K) bzw. in langem (σ^L und π^L) Abstand befindlichen

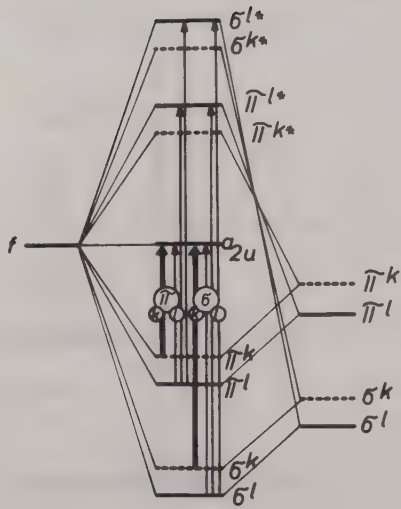

Abbildung 3 : MO-Diagramm für anisotrope UO_6-Oktaeder

Sauerstoffatome unterschieden. Gegenüber der Symmetrie O_h spaltet jeder Elektronenübergang in zwei Komponenten auf. Den nach Abb. 2 möglichen Absorptionen sind zusätzliche Banden auf der energiearmen Seite vorgelagert. In Abb. 3 ist der Übersichtlichkeit wegen nur jeweils der erste Übergang vom π^K- und σ^K-Niveau eingezeichnet.

Mit diesem MO-Diagramm lassen sich die CT-Spektren zahlreicher geordneter Perowskite mit stärker deformierten UO_6-Oktaedern deuten [15, 16, 22, 23, 27].

Solche Verbindungen zeigen meist orange Farbtöne.

2.6.2. f → f - Übergänge

Für 4f → 4f-Übergänge ist das Übergangsverbot stärker wirksam als für solche innerhalb des 5f-Niveaus. Erstere sind daher in der Regel weniger intensiv. Wegen der geringeren räumlichen Ausdehnung der 4f-Orbitale sind Ligandenfeldeffekte auf die Termaufspaltung von nur schwachem Einfluss, während das Übergangsverbot bei Symmetrieerniedrigung aufweicht. Ein Intensitätszuwachs ist daher mit der Abnahme der Punktsymmetrie in Beziehung zu setzen.

Durch die grössere räumliche Ausdehnung der 5f-Orbitale wird die Ligandenfeldsymmetrie bei der Termaufspaltung zu einem wesentlichen Parameter. Im Gegensatz zu den 4f-Elementen sind bei den Aktinoiden Aussagen über Symmetrie und Stärke des Ligandenfelds leichter zu erhalten. Da in den hier untersuchten Systemen mit dem Vorliegen von U^V in oktaedrischer Sauerstoffumgebung gerechnet werden muss, ist in Abbildung 4 die Aufspaltung des 5f-Niveaus für die Symmetrie O_h angegeben, wobei sich die energetische Reihenfolge auf den bei U^V vorliegenden Fall - Ligandenfeldstärke und Spin-Bahn-Kopplung sind von vergleichbarer Grösse - bezieht [4]. Ein Mass für die Stärke des Ligandenfeldparameters Δ stellt die Lage des Übergangs $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ dar.

Bei Symmetrieerniedrigung können allein die beiden zweifach bahnentarteten Niveaus Γ_8 und Γ_8^* aufspalten. Hinweise auf Abweichungen von der Symmetrie O_h sind daher - bei genügend grossen U^V-Gehalten - aus der Strukturierung der Übergänge $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ und $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$ zu erhalten, wobei für den energiereicheren ($\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$) mit Überlagerungen durch CT-Übergänge zu rechnen ist, sodass Symmetrieerniedrigungen zweckmässigerweise an der Aufspaltung von $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ abzulesen sind.

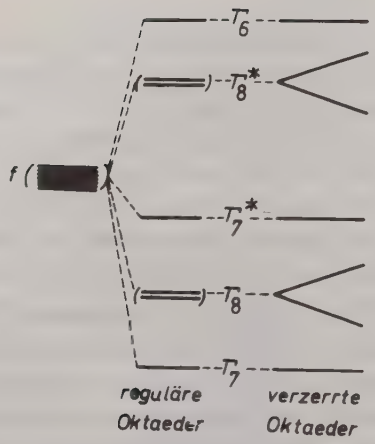

Abbildung 4 : Termschema für U(V) im oktaedrischen Ligandenfeld

3. Untersuchungen an Perowskiten des Typs $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$

Untersuchungen an zahlreichen Perowskiten des Typs $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$ haben ergeben, dass mit dem Auftreten einer Kationenordnung zwischen B^{III} und M^{V} zu rechnen ist, wenn die Radiendifferenz beider Ionen $\leq 0{,}10_5$ Å ist [29, 30]. - Hier wie auch im folgenden wurden stets die revidierten Radien von SHANNON [31] verwendet.- Auf Kationenordnung wurde aus dem Auftreten von Überstrukturinterferenzen geschlossen. Eigene Untersuchungen an Ba_2GdTaO_6 [15] und Ba_2GdNbO_6 [16] zeigten nun, dass allein aus der Gegenwart von Überstrukturreflexen nicht auf das Vorliegen einer vollständigen Ordnung geschlossen werden darf. Dies ist vielmehr nur unter Zuhilfenahme von Intensitätsberechnungen und schwingungsspektroskopischen Untersuchungsmethoden möglich. Danach liegt in Ba_2GdNbO_6 - im Gegensatz zum vollständig geordneten Ba_2GdTaO_6 - nur eine partielle Kationenordnung vor. Zur weiteren Untersuchung dieser Ordnungsphänomene wurden andere Verbindungen dieser Stöchiometrie dargestellt. Mit den gewählten Kombinationen von B^{III}- und M^{V}-Ionen sollte hinsichtlich ihrer Elektronenzahl- und Radiendifferenz ein grösserer Bereich überstrichen werden.

3.1. Darstellung und Analysen

Für A^{II} = Ba wurden folgende B^{III}/M^{V}-Kombinationen gewählt: Sc/Sb, Y/Sb, In/Sb, Pr/Sb, Gd/Sb, Tb/Sb, Sc/Ta, Fe/Ta, Gd/Ta, Y/Nb, Gd/Nb; sowie für A^{II} = Sr: Ga/Ta und Gd/Nb. Verwendete Darstellungsart (s. auch unter 2.1.), Reaktionszeiten und -temperaturen der homogenen Präparate finden sich in Tabelle 1.

Tabelle 1 : Darstellungsmethoden, -temperaturen und -zeiten, Analysendaten sowie Farben

	Darstellungs-methode	Temperzeit [h] bei 1000 °C	1100 °C	1200 °C	1300 °C	1400 °C	1450 °C	% M^V ber.	% M^V gef.	Farbe
Ba_2ScSbO_6	TC	63	1	1	17	33	17	22,66	22,5	weiss mit Roséstich
Ba_2YSbO_6	TC	80	1	1	33	34	17	20,94	20,5	creme-weiss
Ba_2InSbO_6	TC	64	1	1	16	-	-	20,05	20,2	grau
Ba_2PrSbO_6	TN	1	2	63	16	-	-	19,22	20,2	gelb
Ba_2GdSbO_6	TC	18	15	54	87	-	-	18,74	18,4	weiss
Ba_2TbSbO_6	TN	1	2	63	16	-	-	18,69	18,7	gelb
Ba_2YNbO_6	TC	17	-	-	165	18	-	16,82	17,1	altweiss
Ba_2GdNbO_6	NN	28	-	-	81	-	-	14,96	15,0	altweiss
Ba_2FeTaO_6	TC	23	-	-	47	-	-	29,79	29,4	dunkelbraun
Ba_2GdTaO_6	NN	-	-	-	23	23	21	25,53	25,2	weiss
Sr_2GaTaO_6	TC	17	-	-	114	18	-	34,67	34,2	weiss

Perowskite der Stöchiometrie Ba_2ScTaO_6, Ba_2YTaO_6 und Sr_2GdNbO_6 konnten nicht frei von kleineren Anteilen an Verunreinigungen erhalten werden. Die Gitterkonstanten der Perowskitphase stehen jeweils in befriedigender Übereinstimmung mit den Literaturwerten [30, 32]. Das Misslingen der Synthese von Ba_2GaTaO_6 war dagegen nicht unerwartet, da schon frühere Untersuchungen ergeben haben, dass sich für A = Barium keine Sauerstoffperowskite mit B = Gallium bilden [33].

Alle homogenen Reaktionsprodukte wurden auf ihren M^V-Gehalt analysiert. Die Ergebnisse stehen in befriedigender Übereinstimmung mit den theoretischen Werten (s. Tab. 1).

Die Farben der Verbindungen finden sich ebenfalls in Tab. 1 . Die meisten Perowskite sind weiss und unterscheiden sich nur in feinen Nuancen. Die Sb-Verbindungen mit Pr^{3+} ($4f^1$) und Tb^{3+} ($4f^8$) sind - entsprechend der Elektronenkonfiguration (s. unter 2.6.2.) - von intensiverer, nämlich gelber Farbe. Unerwartet kräftig sind die Farben von Ba_2InSbO_6 (grau), das in der Literatur jedoch als schwarz beschrieben wird [34], und von Ba_2FeTaO_6 (dunkelbraun).

3.2. Röntgenographische Untersuchungen

Die röntgenographischen Untersuchungen ergaben die in Tabelle 2 aufgeführten Gitterkonstanten. In der gleichen Zusammenstellung befinden sich auch die bereits publizierten Werte. Die drei Antimonverbindungen $Ba_2B^{III}SbO_6$ mit B^{III} = Y, Pr und Tb wurden bisher noch nicht beschrieben. Ein Vergleich der hier bestimmten Zellabmessungen mit den Literaturdaten ergibt für die Mehrzahl der Perowskite eine gute Übereinstimmung. Etwas grössere Abweichungen ergeben sich allein für Ba_2GdSbO_6.

Tabelle 2 : Gitterkonstanten [Å bzw. °], Literaturwerte [Å], Radiendifferenzen Δr und Elektronenzahldifferenz Δe_o^- bzw. deren Quadrat $(\Delta e_o^-)^2$ der B^{III}- und M^V-Ionen sowie Toleranzfaktoren t

	a	b	c	β	Literaturwerte a	Literaturwerte c		Δr[Å][a]	Δe_o^-	$(\Delta e_o^-)^2$	t_6[a)b)]	t_{12}[a]
Ba_2ScSbO_6	$8{,}20_0$				$8{,}19_7$		[34]	0,15	28	784	$0{,}96_6$	$1{,}02_7$
Ba_2YSbO_6	$8{,}41_0$				–		–	0,30	10	100	$0{,}93_1$	$0{,}99_0$
Ba_2InSbO_6	$8{,}26_4$				$8{,}26_9$ $4{,}13^9$		[34] [35]	0,20	0	0	$0{,}95_3$	$1{,}01_4$
Ba_2PrSbO_6	$6{,}05_0$	$6{,}06_2$	$8{,}57_4$	90,15	–		–	0,39	10	100	$0{,}91_2$	$0{,}97_0$
Ba_2GdSbO_6	$8{,}47_5$				8,44		[35]	0,34	15	225	$0{,}92_3$	$0{,}98_1$
Ba_2TbSbO_6	$4{,}22_7$				–		–	0,32	16	256	$0{,}92_6$	$0{,}98_5$
Ba_2YNbO_6	$8{,}43_4$				$4{,}18_0$ $4{,}20^0$ $8{,}42^0_4$		[36] [37] [32]	0,26	0	0	$0{,}92_2$	$0{,}98_1$
Ba_2GdNbO_6 [16]	$5{,}99_4$		$8{,}51_1$		$4{,}24_2$ $8{,}49_6$		[36] [29]	0,30	25	625	$0{,}91_4$	$0{,}97_2$
Ba_2FeTaO_6	$4{,}05_8$				$4{,}05_6$ $4{,}04_8$		[38] [37]	0,01	45	2025	$0{,}98_0$	$1{,}04_2$
Ba_2GdTaO_6 [15]	$5{,}99_9$		$8{,}51_8$		$8{,}47_0$ $6{,}00^0_2$	$8{,}51_3$	[32] [30]	0,30	7	49	$0{,}91_4$	$0{,}97_2$
Sr_2GaTaO_6	$7{,}89_2$				$7{,}89_2$		[39]	0,02	40	1600	$0{,}92_3$	$0{,}98_9$

a) revidierte Radien nach SHANNON [31]

b) für Ba wurde der Radius für KZ 6, vergrössert um 6 %, verwendet

In den beiden letzten Spalten der Tab. 2 sind die Goldschmidtschen Toleranzfaktoren angegeben, wobei t_{12} - erhalten durch Einsetzung des A^{II}-Ionenradius für die Koordinationszahl 12 - um ca. 0,06 höhere Werte zeigt als t_6, dessen Berechnungsweise an die üblichen Werte anschliesst (s. Fussnote Tab. 2) und daher im folgenden ausschliesslich verwendet wird. Die Toleranzfaktoren liegen für die hier dargestellten Verbindungen zwischen 0,91 und 0,98 , sodass zunächst stets eine kubische Gittersymmetrie zu erwarten wäre. Die drei Perowskite mit den niedrigsten Werten ($t_6 \sim 0{,}91$) zeigen jedoch bereits eine Deformation (Ba_2GdNbO_6 und Ba_2GdTaO_6 : tetragonal; Ba_2PrSbO_6 : monoklin).

Von besonderem Interesse ist das Auftreten der Überstrukturreflexe. Da zwischen ihrer Intensität und den Quadraten der Differenzen der Elektronenzahlen von B^{III} und M^{V}, $(\Delta e_o^-)^2$, eine Beziehung besteht, sind diese Werte in Tab. 2 ebenfalls angeführt. Trotz des grössten $(\Delta e_o^-)^2$ zeigt Ba_2FeTaO_6 keinerlei Überstrukturreflexe. Dagegen sind sie für Ba_2ScSbO_6, Ba_2GdNbO_6 und Sr_2GaTaO_6 mit ebenfalls höheren $(\Delta e_o^-)^2$ gut sichtbar. In Ba_2GdSbO_6 sind noch wenige sehr schwache Überstrukturlinien zu erkennen, während sie bei Ba_2TbSbO_6 trotz etwas grösserem $(\Delta e_o^-)^2$ fehlen. Beide Präparate waren jedoch einer unterschiedlichen thermischen Behandlung unterworfen: Die Gd-Verbindung wurde mehr als fünfmal so lang bei 1300°C getempert wie das Tb-Präparat. Dieses Ergebnis zeigt, dass der thermischen Behandlung möglicherweise ein grosser Einfluss zukommt. Für Ba_2YSbO_6 , Ba_2PrSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 sind trotz kleinen $(\Delta e_o^-)^2$ ebenfalls Überstrukturinterferenzen sichtbar. Auch die Röntgenaufnahmen von Ba_2InSbO_6 und Ba_2YNbO_6 zeigen ganz schwach den (111)-Reflex, obwohl $(\Delta e_o^-)^2$ gleich 0 ist.

3.3. Intensitätsberechnungen

Intensitätsberechnungen wurden an acht Verbindungen durchgeführt. Temperaturfaktor und Parameter (nur bei Fm3m) des Sauerstoffs wurden mit B_O = 1,0 und x = 0,24 für A = Ba bzw. x = 0,25 für A = Sr in die Rechnung eingesetzt. Die R-Werte sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3 : R-Werte [%]; $\left(R = \frac{\Sigma|I_o - I_c|}{\Sigma I_o} \cdot 100\right)$

	Fm3m geordnet	Pm3m ungeordnet	Fm3m' partiell geordnet	
Ba_2ScSbO_6	4,4	15,2		
Ba_2YSbO_6	2,8	4,5		
Ba_2GdSbO_6	4,5	3,5	3,7	$(B^{III}_{0,75}M^{V}_{0,25})$ $(B^{III}_{0,25}M^{V}_{0,75})$
Ba_2FeTaO_6	29,1	3,7		
Ba_2GdTaO_6 [16]	6,2	6,7		
Ba_2GdNbO_6 [16]	4,8	5,9	3,7	$(B^{III}_{0,75}M^{V}_{0,25})$ $(B^{III}_{0,25}M^{V}_{0,75})$
Ba_2YNbO_6	4,2	4,3		
Sr_2GaTaO_6	20,3	12,9	11,3	$(B^{III}_{0,9}M^{V}_{0,1})$ $(B^{III}_{0,1}M^{V}_{0,9})$
			5,8	$(B^{III}_{0,8}M^{V}_{0,2})$ $(B^{III}_{0,2}M^{V}_{0,8})$
			7,2	$(B^{III}_{0,7}M^{V}_{0,3})$ $(B^{III}_{0,3}M^{V}_{0,7})$
			10,3	$(B^{III}_{0,6}M^{V}_{0,4})$ $(B^{III}_{0,4}M^{V}_{0,6})$

Zunächst lassen sich die Verbindungen in zwei Gruppen einteilen: Bei der einen sind die Unterschiede der R-Werte der verschiedenen Modelle grösser als 2 %, bei der anderen kleiner. Dies ist in Verbindung mit $(\Delta e_o^-)^2$ der B- und M-Ionen zu sehen (s. Tab. 2) : Für Verbindungen der 1. Gruppe betragen die Werte 225 und weniger; in der Gruppe 2 liegt $(\Delta e_o^-)^2$ bei ≥ 625 . Anders als für die zweite Gruppe

liegen in der ersten Gruppe, die auch bei vollständiger Ordnung keine intensiven Überstrukturreflexe erwarten lässt (s. 2.3.), die Unterschiede der R-Werte verschiedener Modelle innerhalb der Fehlergrenze des Auswerteverfahrens (s. exp. Teil) und sind nur von bedingter Aussagekraft.

Bei Ba_2YNbO_6 ergibt die Rechnung für Fm3m aufgrund des gleichen Streuvermögens von Y^{3+} und Nb^{5+} dasselbe Ergebnis wie für Pm3m. Die Intensitätsberechnung kann hier prinzipiell keine Unterscheidung liefern.

Auch bei Ba_2YSbO_6, Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 bietet die Intensitätsberechnung keine sichere Unterscheidungsmöglichkeit der verschiedenen Modelle. Hier, wie auch bei obigem Beispiel, können die Schwingungsspektren (s. 3.4.) weiterhelfen.

Für Ba_2ScSbO_6 ist der Unterschied der R-Werte zwischen den R.G. Fm3m und Pm3m mit 10,8 % genügend gross, um auf vollständige Ordnung schliessen zu lassen (siehe dazu jedoch die ramanspektroskopischen Untersuchungen in 3.4.).

Die Fe-Verbindung, Ba_2FeTaO_6, stellt einen ungeordneten Perowskit dar. Der grosse Unterschied im Streuvermögen von Fe^{3+} und Ta^{5+} liessen auch partielle Ordnungseffekte leicht erkennen. Die völlige Abwesenheit von Überstrukturreflexen und der mit 3,7 % sehr gute R-Wert für Pm3m gegenüber 29,1 % für Fm3m dürfte jedoch jegliche Ordnung ausschliessen. Die Tabelle 4 zeigt als Beispiel gefundene und berechnete Intensitäten von Ba_2FeTaO_6.

Für die einzige hier untersuchte Sr-Verbindung, Sr_2GaTaO_6, ergibt die Rechnung mit R.G. Pm3m einen um 7,4 % besseren R-Wert als für Fm3m. Dieser Wert liegt mit 12,9 % allerdings zu hoch, um befriedigend zu sein. Das Auftreten von Überstrukturreflexen in den Röntgenaufnahmen legt den Gedanken an ein Modell mit partieller Ordnung nahe.

Tabelle 4 : Ergebnisse der Intensitätsberechnungen für Ba_2FeTaO_6

hkl	I_o	I_c Pm3m	I_c Fm3m
111	-	-	62,2
200	1,8	-	-
220	454,0	469,0	4o1,8
311	-	-	32,4
222	19,0	12,4	10,5
400	138,2	135,5	115,5
331	-	-	13,3
420	-	-	-
422	186,4	187,3	159,8
333/511	-	-	12,9
440	85,6	82,9	70,5
531	-	-	12,7
600/442	-	-	-
620	79,8	82,4	70,9
533	-	-	4,3
622	5,3	2,4	2,0
444	3o,1	28,0	23,7
711/551	-	-	7,4
640	-	-	-
$R = \frac{\Sigma \lvert I_o - I_c \rvert \cdot 100}{\Sigma I_o}$		3,7 %	29,1 %

Die Abbildung 5 zeigt den R-Wert von Sr_2GaTaO_6 als Funktion der Verteilung von Ga^{3+} und Ta^{5+} auf die Oktaederplätze. Ausgehend von statistischer Verteilung (Pm3m) mit R = 12,9 % erniedrigt sich R bei Annahme von zunehmender Ordnung bis zu einem Minimum von 5,8 % mit der Verteilung $(Ga_{0,8}Ta_{0,2})(Ga_{0,2}Ta_{0,8})$. Bei weiterem Fortschreiten in Richtung Fm3m erhöht sich R jedoch sehr schnell bis auf 20,3 % (Fm3m).

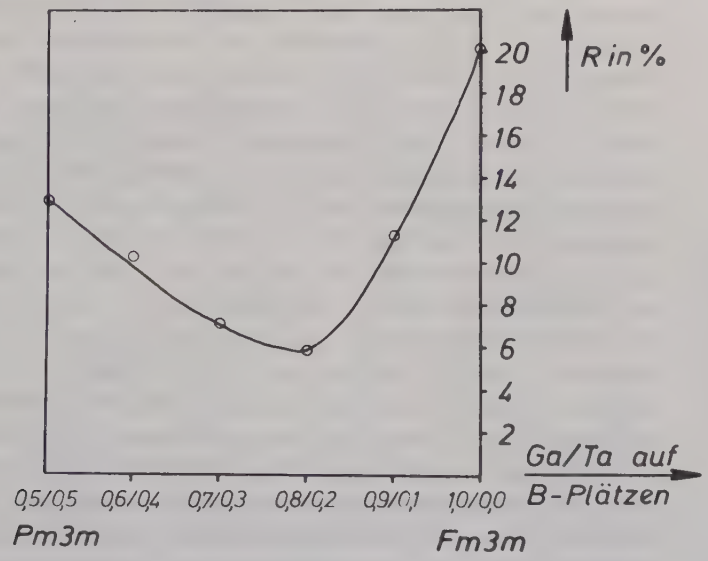

Abbildung 5 : R-Wert von Sr_2GaTaO_6 in Abhängigkeit von der Verteilung Ga/Ta über die B-Plätze

3.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Die Bandenlagen und -zuordnungen der FIR- und IR-Spektren sind in Tabelle 5 [a], die der Ramanspektren in Tabelle 6 [b] verzeichnet. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und Abstände finden sich in Tabelle 7. Die IR- und FIR-Spektren sind ausschnittsweise in Abb. 6 und 7 dargestellt, die Ramanspektren in Abb. 8 und 9.

Werden die Verbindungen anhand ihrer Schwingungsspektren mit den unter 2.5. angeführten Kriterien den Gruppen 1, 2 und 3 zugeordnet, so ergibt sich folgendes Bild: Keiner der Perowskite fällt in die Gruppe 1 (MO_6-Oktaeder der Symmetrie O_h). Zur Gruppe 2 mit einer Sorte an MO_6-Oktaedern von erniedrigter Punktsymmetrie gehören Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 (ν_1 und ν_5: Singulett; aber Aufspaltung im ν_3-Bereich und Durchbrechung des Alternativverbots). Alle übrigen Verbindungen zeigen im ν_1-Bereich mehr als eine Frequenz und fallen somit in die Gruppe 3 mit verschiedenen Sorten an MO_6-Oktaedern. Allerdings wird bei diesen Perowskiten - im Gegensatz zu anderen Vertretern der Gruppe 3 (z.B. Ba_3UO_6 [21], Sr_3MoO_6 [21], Ba_2ZnTeO_6 [40])- im ν_5-Bereich keine deutliche Bandenstrukturierung beobachtet. Eine Erklärung für diese Unterschiede liegt vermutlich darin, dass bei den vorliegenden Verbindungen die Strukturierung im ν_1-Bereich auf Veränderungen in der 2. Koordinationssphäre der MO_6-Oktaeder zurückzuführen ist. Durch eine nur partielle Ordnung von B- und M-Ionen befinden sich in den 6 benachbarten Oktaederlücken verschiedene Anteile an B^{III} und M^{V}. Dadurch werden die M-O-Bindungen eines MO_6-Oktaeders unterschiedlich stark beansprucht. Die Abweichungen von der Symmetrie

---

a) Auf die Tabellierung vieler schwächerer Schultern im FIR wurde verzichtet.

b) Die Ramanspektren von Ba_2BSbO_6 mit B = In, Pr und Tb sowie von Ba_2FeTaO_6 stehen bisher noch aus.

Tabelle 5 : FIR- und IR-Spektren der Verbindungen $A_2B^{III}M^{V}O_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]																			
	ν_1	←		ν_3	→		←			ν_4	→		←	T_2	→			T_3		
Ba_2ScSbO_6 [a]	750sh	655sh	615st	590sh			430sh	390sh		360st	320st		280m	260m				155st		
Ba_2YSbO_6 [a]		675sh	635st				405sh	385sh		345st	325sh		255st	235sh				135st		
Ba_2InSbO_6	750sh	670sh	635st				385sh	365st		325st			245st	230st				140m		
Ba_2PrSbO_6 [a]	730sh	650sh	6o5st				395sh	370sh		335st	280m		220sh	200st				115m		
Ba_2GdSbO_6 [a]	740sh	675sh	635st				395sh	350st						210st				120st		
Ba_2TbSbO_6 [a]	760sh	665sh	625st	530sh				360st			285m		220st	205st				120st		
Ba_2FeTaO_6	725sh	600sh	545st				450sh	395sh			280st			200sh				145m		
Ba_2GdTaO_6 [15]	800sh	610sh	550st					340sh [b]		300st	250sh [b]			190st				110m		
Sr_2GaTaO_6		650st					450sh			320st	275st		230sh					150m		
Ba_2YNbO_6 [a]		630sh	590st	550st	515st			370sh		325st	280sh		240st	200sh				125st	110m	
Ba_2GdNbO_6 [16]	820sh	620sh	570sh	530st	490sh			350st		310st	290sh [b]		215st	185st		16osh [b]		110m		

st = stark; m = mittel; sh = Schulter

[a] Spektrum zeigt geringe Spuren an CO_3^{2-}

[b] gegenüber [15] bzw. [16] zusätzlich ausgewertete Schulter

Tabelle 6 : Ramanspektren der Verbindungen $A_2B^{III}{}_M{}^{V}O_6$

	Bandenlage [cm^{-1}]			
	← ν_1-Bereich →	ν_2	← ν_5 →	T_1
Ba_2ScSbO_6	755st 715m 685sh	525vst	395m	
Ba_2YSbO_6	790sh 765vst 720w	575vst	385m	
Ba_2GdSbO_6 [a]	755w	570m	370w	100w
Ba_2GdTaO_6 [15] [a]	820m	ν_3	375st	100vst
Sr_2GaTaO_6	865st 805sh	585w [b]	450st	140 [c]
Ba_2YNbO_6	895w 850m 815st 780m 755sh	545w	440w 385st	
Ba_2GdNbO_6 [16] [a]	825w 795w		380m	105st

vst = sehr stark; st = stark; m = mittel; w = schwach. Die intensivste Bande innerhalb eines Spektrums ist jeweils unterstrichen.

a) Die Bandenintensitäten sind mit denen der anderen Verbindungen nicht direkt vergleichbar, da die Spektren sowohl von anderen Spektrometern stammen als auch mit einem Krypton-LASER aufgenommen wurden, während für die restlichen Spektren ein Argon-LASER Verwendung fand.

b) Die Zuordnung dieser Bande ist unsicher.

c) Die Intensität dieser Bande kann nicht abgeschätzt werden, da sie sich bereits im Anstieg der Erregerlinie befindet.

Tabelle 7 : Schwingungsfrequenzen bzw. deren Mittelwerte [cm^{-1}], Kraftkonstanten [mdyn/Å], Bindungsgrade und Abstände [Å]

		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	$N_{SIEBERT}$	M-O BADGER-JENSOVSKY	M-O $a/2-(r_O+r_B)$
Ba_2ScSbO_6	Sb(1)	755	525	620	380	395	5,4	2,6	2,8	-0,1	1,8	1,3	3,2	0,5	0,4	1,1	2,0	$1,95_5$
	Sb(2)	715					4,8						3,1	0,4	0,3	1,0	2,0	
	Sb(3)	685					4,4						3,0	0,3	0,2	1,0	2,0	
Ba_2YSbO_6	Sb(3)	790					5,9						3,5	0,5	0,5	1,2	1,9	
	Sb(1)	765	575	640	365	385	5,5	3,1	3,0	-0,1	1,6	1,3	3,5	0,4	0,5	1,1	1,9	$1,90_5$
	Sb(2)	720					4,9						3,4	0,3	0,4	1,1	2,0	
Ba_2GdSbO_6	Sb(1)	755	570	640	350	370	5,4	3,1	3,0	-0,1	1,5	1,2	3,4	0,4	0,4	1,1	2,0	$1,89_8$
Ba_2GdTaO_6 [16]	Ta(1)	820	-	560	300	375	6,3	-	2,5	-0,0	1,2	1,2	3,1	0,6	-	1,2	1,9	$1,90_9$
Sr_2GaTaO_6	Ta(1)	865	-	650	330	450	7,1	-	3,4	-0,0	1,1	1,7	4,0	0,6	-	1,5	1,8	$1,92_6$
	Ta(2)	805					6,1						3,8	0,5	-	1,4	1,8	
Ba_2YNbO_6	Nb(5)	895					7,6						3,1	0,9	-	1,3	2,0	
	Nb(4)	850					6,8						3,0	0,8	-	1,2	2,0	
	Nb(1)	815	-	570	345	385	6,3	-	2,2	-0,1	1,4	1,3	2,9	0,7	-	1,2	2,0	$1,91_7$
	Nb(2)	780					5,7						2,8	0,6	-	1,2	2,0	
	Nb(3)	755					5,4						2,7	0,5	-	1,2	2,0	
Ba_2GdNbO_6 [16]	Nb(1)	825	-	595	350	380	6,4	-	2,4	-0,1	1,4	1,2	3,1	0,7	-	1,3	2,0	$1,90_6$
	Nb(1a)	795	-	510	310	380	6,0	-	1,8	-0,1	1,1	1,2	2,5	0,7	-	1,1	2,1	

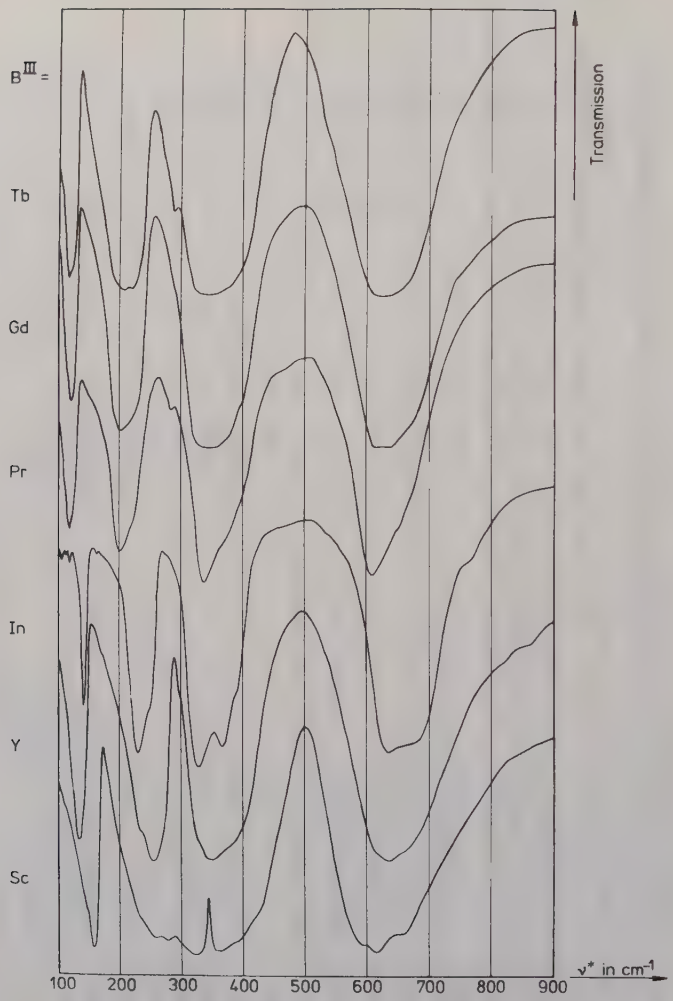

Abbildung 6 : IR- und FIR-Spektren der Verbindungen $Ba_2B^{III}Sb^{V}O_6$

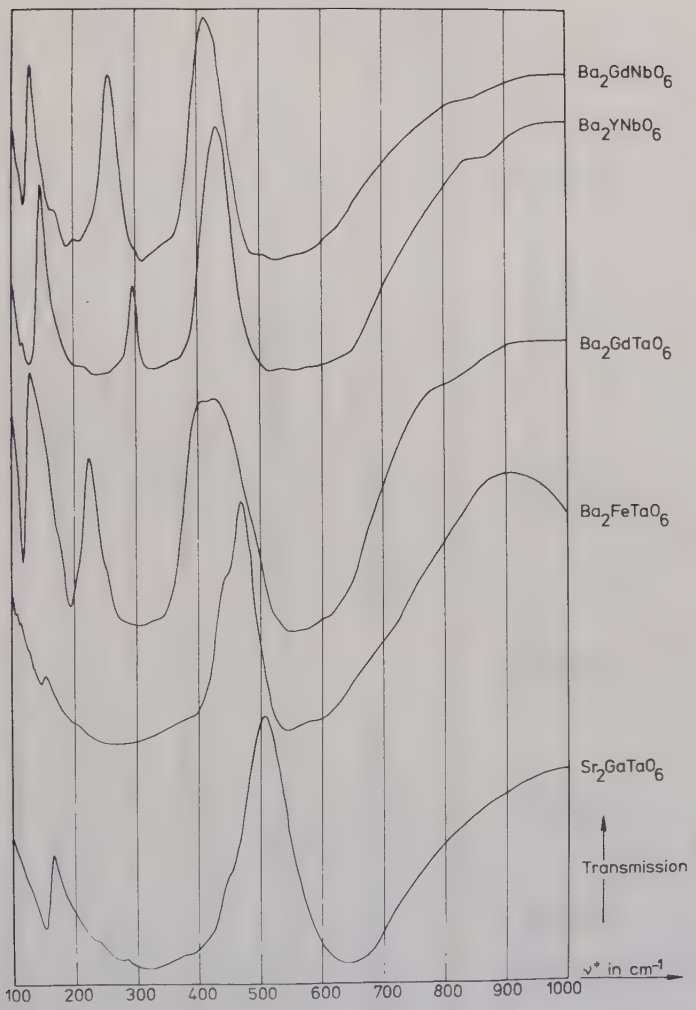

Abbildung 7 : IR- und FIR-Spektren der Verbindungen $A_2B^{III}M^{V}O_6$

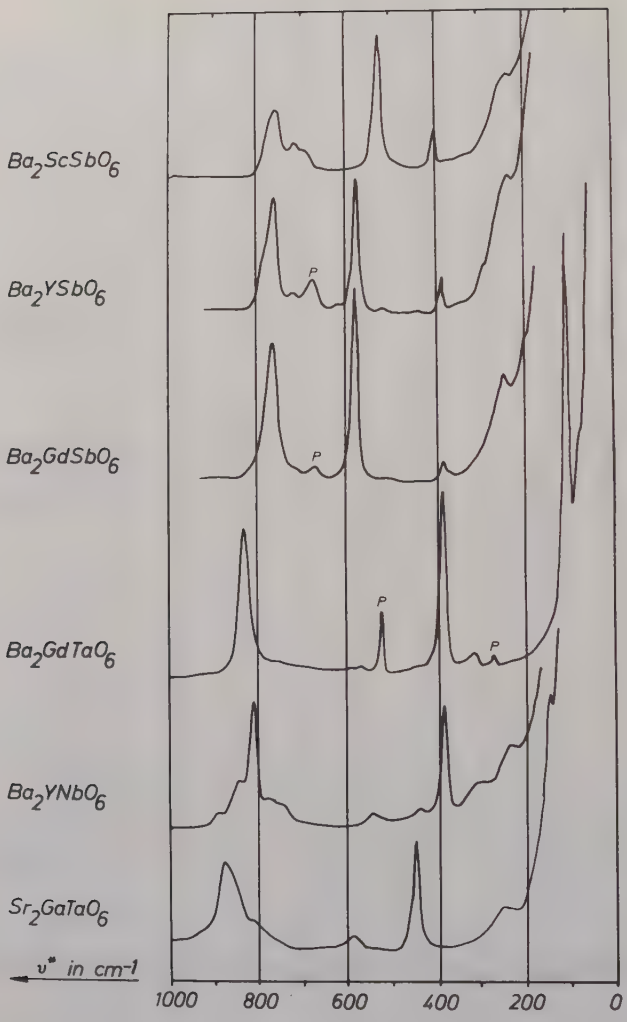

Abbildung 8 : Ramanspektren der Verbindungen $A_2B^{III}{}_M{}^V O_6$
(P : Plasmalinie)

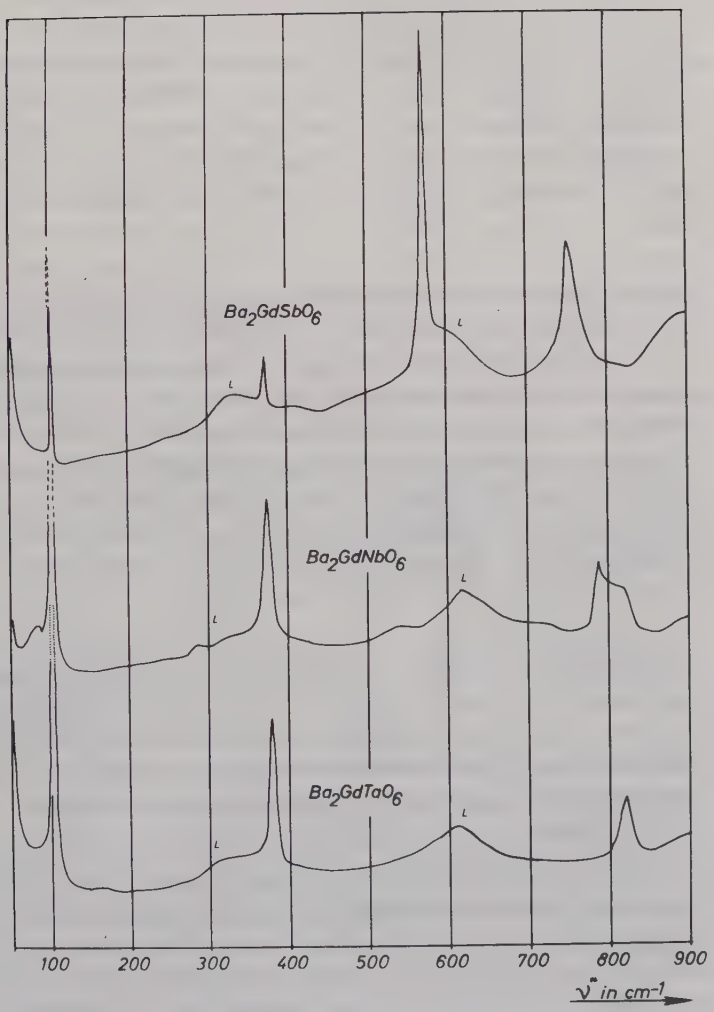

Abbildung 9 : Ramanspektren der Verbindungen $Ba_2GdM^{V}O_6$
(L : Lumineszenz)

O_h sind jedoch wesentlich geringer als z.B. in Ba_3UO_6 oder Ba_3MoO_6. Die totalsymmetrische Valenzschwingung ν_1 reagiert zwar auf Umbesetzungen in den Nachbaroktaedern mit dem Auftreten von verschiedenen Frequenzen, während die den Gitterschwingungen benachbarte und daher weniger charakteristische Deformation ν_5 nicht in Einzelschwingungen aufspaltet. Die gleichen Beobachtungen wurden auch in anderen Systemen gemacht ($Ba_2Mg_{1-x}Y_{2/3x}WO_6$ [41] und $Sr_{1+x}La_{1-x}Li_{1-0,2x}W_{1+0,2x}O_6$ [42]).

Verbindungen der Gruppe 2 (Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6)

Beide Verbindungen zeigen Ramanspektren, die den Auswahlregeln für MO_6-Oktaeder der Symmetrie O_h genügen: Singulett im ν_1-, ν_5- und auch T_1-Bereich, Gültigkeit des Alternativverbots. Im Spektrum von Ba_2GdSbO_6 ist - im Gegensatz zu dem von Ba_2GdTaO_6 und in Übereinstimmung mit den Beobachtungen an anderen geordneten Perowskiten mit d^{10}-konfigurierten M-Ionen (s. 2.5.) - die symmetrische Valenzschwingung, ν_2 (E_g), gut zu erkennen.

Abweichungen von der Symmetrie O_h sind für beide Verbindungen im IR- bzw. FIR-Spektrum zu erkennen: Sowohl die asymmetrische Valenz, ν_3 (T_{1u}), als auch die Deformation, ν_4 (T_{1u}), zeigen eine Strukturierung. Für Ba_2GdSbO_6 erscheint die ν_1 als schwache Schulter bei 740 cm^{-1}, woran die Durchbrechung des Alternativverbots ersichtlich ist.

Im T_2- und T_3-Bereich tritt jeweils ein schmales Singulett auf; beide Schwingungen liegen in der Sb-Verbindung bei höheren Frequenzen als im Ta-Perowskit (vgl. Tab. 5).

Verbindungen der Gruppe 3

Den Ramanspektren aller Perowskite ist eine Aufspaltung im ν_1-Bereich gemeinsam. Die Strukturierung ist jedoch jeweils verschieden. Neben einem intensitätsgleichen Dublett (Ba_2GdNbO_6) werden starke Banden beobachtet, die sowohl symmetrisch als auch unsymmetrisch von einem oder mehreren Satelliten begleitet werden. Die stärkste Aufspaltung - fünf Komponenten - tritt bei Ba_2YNbO_6 auf. Für die gleiche Verbindung werden von BLASSE und CORSMIT unter [20] zwei Schwingungen: 830 (sh) und 765 cm^{-1} bzw. unter [43] deren drei: 855, 830 und 765 cm^{-1} angegeben. Die Übereinstimmung mit den restlichen unter [20] angeführten NbO_6-Oktaederschwingungen (ν_3: 650 und 560 cm^{-1}; ν_4: 340 cm^{-1} (sh); ν_5: 394 cm^{-1}) ist - mit Ausnahme der hier beobachteten stärkeren Aufspaltung - befriedigend (vgl. Tab. 5 und 6).

Die ν_1 ist mit Ausnahme von Ba_2YNbO_6 und Sr_2GaTaO_6 im IR beobachtbar und zeigt die Durchbrechung des Alternativverbots an. Der Bandenschwerpunkt der ν_1- Komponenten der Sb-Verbindungen liegt deutlich niedriger als bei den Nb- und den Ta-Perowskiten.

Im Gegensatz zum ν_1-Bereich erscheint die ν_5 als Singulett. Allein in Ba_2YNbO_6 wird sie von einem wesentlich schwächeren Satelliten begleitet.

Für die beiden Sb-Verbindungen mit B^{III} = Sc und Y ist ebenso wie bei Ba_2GdSbO_6 (s.o.) die ν_2 (E_g) beobachtbar. Anders als der stark aufgespaltene ν_1-Bereich erscheint sie - ebenso wie die ν_5 - als Singulett.

In den IR-Spektren ist im Bereich der asymmetrischen Valenz- und Deformationsschwingung ν_3 (T_{1u}) und ν_4 (T_{1u}) stets eine Strukturierung und z.T. eine Bandenaufspaltung zu erkennen. In keinem Fall ist diese jedoch so gross wie z.B. für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ mit stark verzerrten UO_6-Oktaedern (s. unter 4.4.2.). Ebenso wie im ν_1-Gebiet werden für den ν_3-Schwerpunkt Unterschiede zwischen den Sb- und

Ta- bzw. Nb-Verbindungen beobachtet: Im Gegensatz zur totalsymmetrischen Valenz verschiebt sich die asymmetrische Valenzschwingung der SbO_6-Oktaeder gegenüber TaO_6 bzw. NbO_6 nach höheren Frequenzen (s. hierzu unter 3.4.1.).

Mit Ausnahme von Ba_2ScSbO_6, Ba_2FeTaO_6 und Sr_2GaTaO_6 sind in den FIR-Spektren der ν_4- und T_2-Bereich gut aufgelöst. In diesen drei Verbindungen besitzt das B-Ion eine kleinere Masse, sodass die T_2 bereits zu ähnlich hohen Frequenzen wie die ν_4 verschoben sein sollte. Eine getrennte Beobachtung ist nicht mehr möglich, da es zu Kopplungen zwischen den beiden Schwingungen gleicher Rasse kommt. Für Ba_2FeTaO_6 und Sr_2GaTaO_6 wird eine einzige breite Bande und bei Ba_2ScSbO_6 ein schlecht aufgelöstes Dublett beobachtet (s. Abb. 6 und 7).

In der Reihe $Ba_2B^{III}SbO_6$ zeigt sich für die T_2 (Schwerpunkt) eine Massenabhängigkeit vom B-Ion (Y: 25o cm^{-1}; In: 235 cm^{-1}; Pr: 210 cm^{-1}; Gd: 210 cm^{-1}; Tb: 210 cm^{-1}) (s. Tab. 5). Gleichartige Unterschiede werden bei Ba_2YNbO_6 und Ba_2GdNbO_6 beobachtet. Die T_2-Schwingungen sind ebenso wie in Ba_2GdTaO_6 gegenüber den Sb-Verbindungen nach niedrigen Frequenzen verschoben.

Im T_3-Bereich der Sb-Perowskite ist ebenfalls eine Frequenzabhängigkeit von der B-Ionenmasse feststellbar (s. Tab. 5). Feinere Abstufungen (Massenunterschied Y — In bzw. Pr — Gd) sind jedoch nicht mehr erkennbar. Für Ba_2YNbO_6, das bereits im ν_1-Gebiet die stärkste Aufspaltung zeigt, erscheint die T_3 als Dublett.

3.4.1. Kraftkonstanten

Die Symmetrie- und Valenzkraftkonstanten für die MO_6-Oktaeder sind in Tab. 7 zusammengestellt. Sie wurden bei Verbindungen mit Aufspaltungen im ν_1-Bereich für verschiedene Oktaedersorten berechnet, wobei für die Frequenzen ν_2 bis ν_5 - mit Ausnahme von Ba_2GdNbO_6 - deren Bandenschwerpunkte verwendet wurden. Diese sind in Tab. 7 ebenfalls angeführt. Der Oktaedersorte M (1) gehört die jeweils intensitätsstärkste ν_1 an.

Ein Vergleich der Valenzkraftkonstanten der Oktaeder M (1) ergibt für die Ba-Perowskite mit Sb, Ta und Nb die gleiche Grössenordnung ($\sim$ 3 mdyn/Å). Dagegen zeigen sich in den Symmetriekraftkonstanten zwischen Sb- und Ta- bzw. Nb-Verbindungen deutliche Unterschiede: Für M^V = Sb liegen die F_{11} mit $\sim$ 5,4 mdyn/Å niedriger und die F_{33} mit $\sim$ 2,9 mdyn/Å höher als die Werte der Ta- und Nb-Perowskite. Hierin drücken sich Unterschiede in den Bindungen zwischen M^V und Sauerstoff aus. Das d^0-konfigurierte Nb^V bzw. Ta^V kann sowohl π- als auch σ-Bindungen zum Sauerstoff ausbilden, während Sb^V allein σ-Bindungen eingehen kann. Da sich die Bindungsgrade Sb - O und Ta - O bzw. Nb - O jedoch nur geringfügig unterscheiden (s. 3.4.2.), müssen die σ- Bindungen für Sb - O stärker sein als für Ta - O bzw. Nb - O, bei denen eine Verstärkung durch π-Bindungen möglich ist. Die gleichartige Beanspruchung aller sechs Bindungen bei der totalsymmetrischen Valenzschwingung (ν_1) erfordert bei π-Bindungsverstärkung mehr Kraft als für reine σ-Bindung, während für die ungleichartige Beanspruchung (ν_3) das Umgekehrte zutrifft. Ein Vergleich von Te^{VI}-Perowskiten mit den entsprechenden Mo^{VI}- und W^{VI}-Verbindungen führt zum gleichen Resultat [21].

Die MO_6-Oktaeder (2) - (5) zeigen gegenüber MO_6 (1) sowohl erhöhte als auch erniedrigte Kraftkonstanten. Eine Erhöhung der Kraftkonstanten ist dann verständlich, wenn der Anteil an Ionen mit niedriger Ladung (B-Ionen) in den sechs einem MO_6-Oktaeder benachbarten Oktaederpositionen

zunimmt; sinkt der Anteil an B-Ionen ab, ist der umgekehrte Effekt zu erwarten. Zur Erklärung für das Auftreten von verschiedenen MO_6-Oktaedersorten können daher allein Abweichungen von einer 1 : 1 Ordnung von B^{III} und M^{V} dienen (s. unter 2.5.1.).

Für die Sb-Verbindungen können aufgrund des Auftretens der ν_2 $f_{MO/MO}$- und $f'_{MO/MO}$-Werte getrennt berechnet werden. Wie aus Tab. 7 ersichtlich ist, sind beide Kopplungskraftkonstanten von gleicher Grössenordnung, sodass die Annahme $f_{MO/MO} = f'_{MO/MO}$ (s. 2.5.3.) für M = Nb, Ta eine brauchbare Näherung darstellt.

3.4.2. M-O-Abstände und Bindungsgrade

Die Bindungsgrade N finden sich ebenfalls in Tab. 7 . Sie liegen für die Sb-Perowskite mit $N \sim 1{,}1$ geringfügig unter den Werten der Nb- bzw. Ta-Verbindungen mit A = Ba ($N \sim 1{,}2$); der einzige Sr-Perowskit, Sr_2GaTaO_6, zeigt einen etwas höheren Bindungsgrad: $N \sim 1{,}4$.

In den beiden letzten Spalten der Tab. 7 sind die mit der SIEBERT-BADGER-JENSOVSKY-Iteration unter Verwendung der Ionenradien berechneten M-O-Abstände angegeben. Für M^{V} = Nb, Ta wurde $d\delta_{iK} = 0$ und für M^{V} = Sb zu 0,15 eingesetzt [26]. In der letzten Spalte der Tab. 7 sind die aus den Gitterkonstanten unter der Annahme $a/2 - (r_O + r_B) = M - O$ berechneten Abstände angegeben. Mit Ausnahme von Sr_2GaTaO_6 - das hier wegen fehlendem Vergleichsmaterial ausser Betracht bleiben soll - liegen die aus den Kraftkonstanten iterativ bestimmten M-O-Distanzen meist über den aus den Gitterkonstanten ermittelten Werten. Dagegen besteht zwischen den aus Strukturbestimmungen erhaltenen Abständen (s. Tab. 8) und den BADGER-SIEBERT-JENSOVSKY-Daten eine gute Übereinstimmung. Dieses Resultat zeigt, dass über die Kraftkonstanten zu brauchbaren Werten zu gelangen ist, während die Zelldimensionen hierzu schlechter geeignet sind. Aus

letzteren können M-O-Abstände nur unter der Annahme berechnet werden, dass sich der Sauerstoff auf der B-M-Verbindungslinie befindet. Ergeben sich daher zu kleine Werte, so muss der Sauerstoff im Gitter aus dieser Linie ausgelenkt sein. Dies trifft auf alle hier untersuchten Perowskite mit A = Ba zu.

Tabelle 8 : Abstände M^V - O aus Strukturbestimmungen

	M^V - O [Å]		Verbindung	Lit.
Sb - O	2x1,89 4x2,02	1,98	in $Ba_4LiSb_3O_{12}$, kub.	[44]
	$3x1,99_6$ $3x2,00_3$	2,00 Sb(1)	in $Ba_3NiSb_2O_9$, hex.	[45]
	$3x2,05_3$ $3x2,05_1$	2,05 Sb(2)		
Ta - O	$2,00_5$		in $Ba_5Ta_4O_{15}$, hex. (5L)	[46]
	3x2,06 3x1,96	2,01 Ta(1)	in $Ba_4LiTa_3O_{12}$, hex. (8L)	[47]
	3x2,19 3x1,96	2,08 Ta(2)		
	3x2,02 3x2,14	2,08	in $Ba_3ZnTa_2O_9$, hex.	[48]
Nb - O	$2x1,99_1$ $2x1,86_3$ $2x2,18_o$	$2,01_1$	in $KNbO_3$, orthorhomb.	[49]
	$1,98_o$ $1,96_7$ $2,04_9$ $1,85_7$ $1,95_o$ $2,11_o$	$1,98_6$	in $NaNbO_3$, orthorhomb.	[50]

3.5. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

Zur Besprechung sollen die Verbindungen $Ba_2B^{III}{}_M{}^VO_6$ in zwei Gruppen eingeteilt werden: Zur ersten Gruppe gehören diejenigen mit d^0-konfigurierten B^{III}-Ionen (Sc, Y) und B^{III} = Gd ($4f^7$), das mit halbbesetztem 4f-Niveau allein im UV über intensitätsschwache 4f → 4f -Übergänge (31 850 , 36 4oo und 39 220 cm^{-1}) verfügt. Zur zweiten Gruppe zählen Verbindungen, die B-Ionen mit unvollständig besetztem d- oder f-Niveau enthalten (Fe, Pr, Tb). Die In-Verbindung Ba_2InSbO_6 nimmt wegen ihrer grauen Farbe eine Sonderstellung ein. Daher wird sie ebenso wie der einzige Sr-Perowskit, Sr_2GaTaO_6, getrennt besprochen. Die Spektren finden sich in Abbildung 10. Die Bandenlage ist in Tabelle 9 verzeichnet.

3.5.1 Perowskite mit B = Sc, Y und Gd

Zu dieser Gruppe gehören Ba_2ScSbO_6, Ba_2YSbO_6, Ba_2GdSbO_6, Ba_2GdTaO_6, Ba_2YNbO_6 und Ba_2GdNbO_6.

Wie unter 2.6. ausgeführt wurde, ist in den Elektronenspektren dieser Verbindungen neben den stark verbotenen 4f → 4f -Übergängen des Gd^{3+} (s.o.) allein mit dem Auftreten von charge transfer (CT)-Übergängen innerhalb der MO_6-Oktaeder zu rechnen. Nach den Ergebnissen der Intensitätsberechnungen (s. unter 3.3.) sowie der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 3.4.) ist die Ordnung auf den Oktaederplätzen jedoch nur in einigen Fällen vollständig, während bei Abweichungen verschiedene Sorten an MO_6-Oktaedern vorliegen, die sich in der Besetzung der sechs benachbarten Oktaederpositionen unterscheiden.

Tabelle 9 : Bandenlage der diffusen Reflexionsspektren von Verbindungen des Typs $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$

Verbindung	Bandenlage [10^3 . cm^{-1}]					
Ba_2ScSbO_6	40,49	30,40				
Ba_2YSbO_6	40,82	33,78	29,24sh			
Ba_2InSbO_6	38,61	33,44sh	30,86sh	29,67		
Ba_2PrSbO_6	38,46	32,15sh	27,70sh	22,88sh	20,88sh	
Ba_2GdSbO_6	40,65				28,57b	
Ba_2TbSbO_6	40,00	33,00sh	29,67			
Ba_2FeTaO_6	39,84	27,17	22,22			
Ba_2GdTaO_6 [15]	41,84	36,36	31,85		28,57b	
Sr_2GaTaO_6	41,67					
Ba_2YNbO_6	41,15	39,06	36,90	29,94sh	28,57	27,40sh
Ba_2GdNbO_6 [16]	40,82	36,77			28,57b	

sh = Schulter; b = breit
Ausgezogen unterstrichene Absorptionen entsprechen f → f - Übergängen, durchbrochen unterstrichene Absorptionen sind vermutlich auf Spuren an Verunreinigungen zurückzuführen (s. Text).

Für die Perowskite Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 ist mit dem Vorliegen einer vollständigen Kationenordnung zu rechnen (ν_1-Singulett, Intensitätsberechnung). Das diffuse Reflexionsspektrum (s. Abb. 10) zeigt im CT-Bereich jeweils eine intensive Absorption. Die im Anstieg auftretenden wesentlich schwächeren, breiten Banden sollen - wie auch beim nachfolgenden Ba_2GdNbO_6 - nicht näher betrachtet werden, da ihre Lage von der Natur des M^{V}-Ions unabhängig ist und sie vermutlich von Spuren an Verunreinigungen verursacht werden (s. hierzu unter [51]).

In Ba_2GdNbO_6 ist die ν_1 zum Dublett aufgespalten, sodass mit dem Vorliegen von zwei verschiedenen Sorten an NbO_6-Oktaedern zu rechnen ist. Das Elektronenspektrum zeigt im CT-Bereich ein Doppelmaximum (s. Abb. 10). Es liegt daher nahe, jede der beiden Banden dem CT der zwei NbO_6-Oktaedersorten zuzuordnen.

Das diffuse Reflexionsspektrum von Ba_2YNbO_6 (s. Abb.10) steht ebenfalls in Einklang mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen. In dieser Verbindung liegen nicht nur zwei sondern mehrere (ν_1-Quintett) NbO_6-Oktaedersorten nebeneinander vor. Entsprechend ist der CT stark strukturiert. Es wird eine intensitätsstarke Bandengruppe > 30 000 cm^{-1} beobachtet, der eine schwächere vorgelagert ist. Die beiden Perowskite Ba_2ScSbO_6 und Ba_2YSbO_6 zeigen ebenfalls eine - wenn auch nicht so starke - Aufspaltung im ν_1-Bereich. Die diffusen Reflexionsspektren (s. Abb. 10) ähneln demjenigen von Ba_2YNbO_6, wobei die Strukturierung in beiden Bandengruppen geringer ist.

3.5.2. Perowskite mit d^n- und f^n-konfigurierten B-Ionen

Die Verbindung Ba_2FeTaO_6 enthält Fe^{3+} ($3d^5$). Für ein halbbesetztes d-Niveau (Symmetrie O_h) sind allein laporte- und spinverbotene und daher sehr intensitätsschwache 3d→3d-Übergänge zu erwarten, sodass die intensive Farbe und damit die starken Absorptionen ausserhalb des CT-Bereichs überraschen (s. Abb. 10). Es sind jedoch zahlreiche Beispiele dafür bekannt, dass bereits die Gegenwart von kleinen Anteilen an Übergangsmetallionen - z.B. von Mn^{2+} in Ba_2MgWO_6 - zu intensitätsstarken Absorptionen führen, für deren Zustandekommen vermutlich ein CT zwischen dem Übergangsmetallion und der Wolframatgruppe verantwortlich ist [51]. Das Auftreten der intensiven Banden in Ba_2FeTaO_6 muss auf einen gleichartigen Mechanismus zurückgeführt werden.

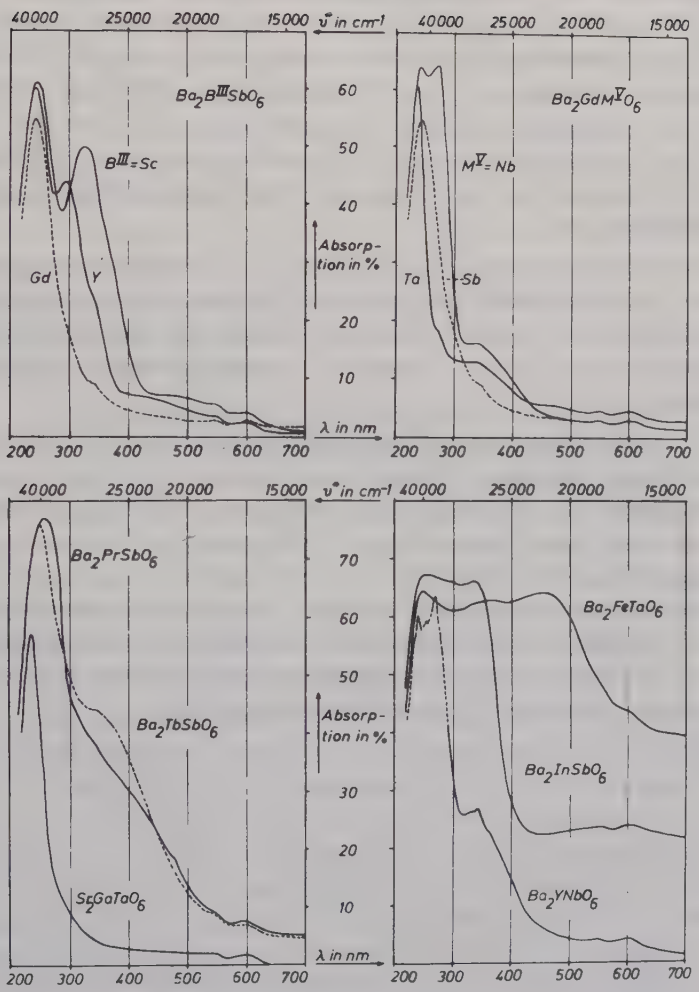

Abbildung 10 : Diffuse Reflexionsspektren der Verbindungen $A_2B^{III}M^{V}O_6$

In den diffusen Reflexionsspektren von Ba_2PrSbO_6 und Ba_2TbSbO_6 (s. Abb. 10) sind dagegen - wie zu erwarten - diskrete 4f → 4f -Übergänge innerhalb des Termsystems von Pr^{3+} bzw. Tb^{3+} zu erkennen. Der CT besteht jeweils aus einer intensiven Bande und vorgelagerter Schulter. Da von beiden Verbindungen keine Ramanspektren vorliegen, kann nicht eindeutig entschieden werden, ob diese Strukturierung - in gleicher Weise wie bei Ba_2ScSbO_6 oder Ba_2YSbO_6 - auf eine nur partielle Ordnung auf den Oktaederplätzen zurückzuführen ist.

Für Ba_2InSbO_6, das keine farbtragenden Ionen enthält, ist im Spektrum allein ein energiereicher CT zu erwarten. Daneben wird jedoch im gesamten sichtbaren Bereich eine Absorption von ~ 20 % beobachtet, deren Herkunft nicht zu erklären ist.

Das Spektrum der einzigen hier dargestellten Sr-Verbindung, Sr_2GaTaO_6, findet sich in Abb. 10. Ein direkter Vergleich mit den Ba-haltigen Perowskiten ist nicht möglich; der Absorptionsverlauf zeigt jedoch grosse Ähnlichkeit zu demjenigen von Ba_2GdTaO_6. Danach wäre - ebenso wie dort - mit dem Vorliegen von nur einer Sorte an TaO_6-Oktaedern zu rechnen. Dieses Resultat steht jedoch im Widerspruch zu den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen sowie der Intensitätsberechnungen.

3.6. Diskussion der Ergebnisse

Nach früheren Untersuchungen [29, 30] ist schon bei geringen Radiendifferenzen von B^{III}- und M^{V}-Ionen in $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$ ($\Delta r \geq 0{,}10_5$ Å) geordnete Verteilung von B^{III}- und M^{V}-Ionen über die Oktaederplätze zu erwarten.

Die von G. PATRAT et al. [52] an einigen Beispielen mit A = Sr getroffene Feststellung, bei geordneten Perowskiten sei im Gegensatz zu ungeordneten die Summe der Ionenradien $r_B III + 2r_O II- + r_M V$ kleiner als die halbe Gitterkonstante, konnte an den vorliegenden Verbindungen nicht bestätigt werden. Wie Tabelle 10 zeigt,ist bei allen Beispielen die Radiensumme grösser als der entsprechende röntgenographische Wert.

Den oben erwähnten Betrachtungen liegen jeweils nur röntgenographische Daten zugrunde. Wie in 2.2. , 3.2. und 3.3. schon gesagt wurde, gibt es nicht nur die Alternative Ordnung - Statistik, sondern auch Fälle, die dazwischen liegen (z.B. Ba_2GdNbO_6 [16]). Solche partielle Ordnungserscheinungen lassen sich mit röntgenographischen Methoden allein nicht fassen. Intensitätsberechnungen und schwingungsspektroskopische Untersuchungen gemeinsam erlauben jedoch eine weiterreichende Interpretation.

Erstere können z.B. die röntgenographisch allein aus dem Auftreten oder Fehlen von Überstrukturreflexen qualitativ festgestellte Ordnung oder Statistik bestätigen (z.B. Ba_2FeTaO_6) oder modifizieren (z.B. Ba_2GdNbO_6). Werden allerdings die Unterschiede im Streuvermögen von B^{III}- und M^{V}-Ionen sehr gering oder verschwinden sie gar (z.B. Ba_2GdSbO_6, $\Delta e_o^- = 15$, bzw. Ba_2YNbO_6, $\Delta e_o^- = 0$), führt diese Methode nicht zu eindeutigen Aussagen. In diesen Fällen kann auf die Ramanspektroskopie zurückgegriffen werden, die eine Unterscheidung zwischen vollständiger Ordnung einerseits und nur partieller Ordnung bzw. Statistik andererseits erlaubt (die beiden letzten Möglichkeiten können allerdings nicht unterschieden werden).

Tabelle 10 : Vergleich der Summe der Ionenradien $r_B^{III} + 2r_O^{II} + r_M^{V}$ mit den halben Gitterkonstanten

	$r_B^{III} + 2r_O^{II} + r_M^{V}$ [Å]	a/2 [Å]	
Ba_2GdTaO_6	$4,37_8$	$4,24_8$	(= $1/2\ \sqrt[3]{2}V$)
Ba_2GdSbO_6	$4,33_8$	$4,23_7$	
Ba_2TbSbO_6	$4,32_3$	$4,22_7$	
Ba_2InSbO_6	$4,20_o$	$4,13_2$	
Ba_2ScSbO_6	$4,14_5$	$4,10_o$	
Ba_2YSbO_6	$4,30_o$	$4,20_5$	
Ba_2YNbO_6	$4,34_o$	$4,21_7$	
Ba_2GdNbO_6	$4,37_8$	$4,24_4$	(= $1/2\ \sqrt[3]{2}V$)
Ba_2FeTaO_6	$4,08_5$	$4,05_8$	
Sr_2GaTaO_6	$4,06_o$	$3,94_6$	

Für Ba_2GdTaO_6 und Ba_2GdSbO_6 führte diese Methode zur Feststellung einer vollständigen Ordnung der Kationen auf den Oktaederplätzen. Von allen anderen Verbindungen für die Ramanspektren vorliegen, kann diese Aussage nicht gemacht werden, denn sie weisen zwei oder mehrere Absorptionen im Bereich der ν_1 auf.

Während Aussage der Intensitätsberechnungen und Ramanspektren für Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 sich nicht widersprechen bzw. im Einklang stehen, ist für Ba_2ScSbO_6 das Gegenteil der Fall: Die nach den Intensitätsberechnungen erwartete vollständige Ordnung wird von den Ramanspektren (3-fache ν_1) in Frage gestellt. In geringerem Masse - wegen des kleinen $(\Delta e_o^-)^2$ sind die Intensitätsberechnungen

nicht eindeutig - gilt dies auch für Ba_2YSbO_6. Dieser Widerspruch bedarf einer weiteren Untersuchung.

Der einzige Sr-Perowskit, $SrGaTaO_6$, ist nach den Intensitätsberechnungen partiell geordnet. Die Radiendifferenz Ga^{III}/Ta^{V} beträgt jedoch nur 0,02 Å und lässt somit eine statistische Verteilung der Kationen über die Oktaederplätze erwarten. Weiter ist bekannt, dass kleinere A-Ionen, wie Sr^{2+}, nicht in der Lage sind, ideal dicht gepackte AO_3-Schichten zu bilden. Es liegt daher nahe, anzunehmen, dass der aus seinen idealen Lagen ausgelenkte Sauerstoff einen Streubeitrag zu den üblicherweise als "Überstrukturinterferenzen" bezeichneten Reflexen liefert [53, 54], deren Intensität daher nicht von einer partiellen Kationenordnung herzurühren braucht.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass keineswegs alle Perowskite des Typs $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$, die Überstrukturreflexe zeigen, auch vollständig geordnet sein müssen. Eine gewisse Radiendifferenz der drei- und fünfwertigen Ionen scheint für die Ordnung zwar notwendig (vgl. Ba_2GdSbO_6 und Ba_2GdTaO_6 einerseits sowie Ba_2FeTaO_6 andererseits), jedoch nicht immer hinreichend zu sein (vgl. Ba_2YNbO_6 und Ba_2GdNbO_6). Auch in der Literatur werden entsprechende Beispiele berichtet: Nach [55] ist $Ba_2Fe^{III}U^{V}O_6$ vollständig geordnet, während in der vergleichbaren Cr-Verbindung mit $Ba_2(Cr^{III}_{0,96}U^{V}_{0,04})(Cr^{III}_{0,04}U^{V}_{0,96})O_6$ ein geringerer Ordnungsgrad vorliegt.

Wünschenswert und zur weiteren Klärung der unterschiedlichen Ionenverteilung auf den Oktaederplätzen erforderlich ist die Untersuchung einer grösseren Anzahl von III/V-Perowskiten.

4. Untersuchungen an den MK-Reihen $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$, $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

In vorangehenden Arbeiten wurden die Eigenschaftsänderungen in den Systemen $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U^{VI}_{1-x}M^V_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U^{VI}_{1-y}M^V_yO_{6-y/2}$ mit M^V = Nb, Ta studiert [16, 15]. Eine Ausdehnung der Untersuchungen auf die entsprechenden Reihen mit Sb^V erschien wünschenswert, um den Einfluss der Elektronenkonfiguration der fünfwertigen Ionen (Sb^V : d^{10}; Nb^V und Ta^V : d^o) fassen zu können. Zu Vergleichszwecken sollte weiterhin das System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ herangezogen werden. Im Gegensatz zu den beiden obigen Reihen enthält weder die reine Uran- (Ba_2CaUO_6) noch die reine Antimonverbindung (Ba_2GdSbO_6) Fehlstellen im Kationengitter.

4.1. Darstellung und Analyse

Die bei vielen Uranverbindungen erfolgreiche Nassnitratmethode (NN, s. Unter 2.1.) erwies sich in orientierenden Versuchen zur Darstellung von Sb-haltigen Verbindungen als wenig tauglich. Sie begünstigt in der Regel das Auftreten von $BaUO_4$ als Verunreinigung. Trockennitrat (TN)- und Trockencarbonatmethode (TC) sind dagegen beide geeignet. Da sie unter Lösungsmittel - und damit auch unter Wasserausschluss arbeiten - wird die Bildung der stabilen Verunreinigung $BaUO_4$ weitgehend vermieden. Wegen der gegenüber den Carbonaten tieferen Zersetzungstemperaturen der Nitrate kommt die TN in einigen Fällen mit kürzeren Reaktionszeiten aus (s. Tab. 11).

Die jeweils angewandte Darstellungsmethode ist in Tabelle 11 angegeben. Alle Sb-haltigen Verbindungen wurden von 500°C bis 1300°C um 100°C pro Halbtag aufgeheizt, anschliessend mehreren Glühperioden bei 1300°C, 1400°C und

1450°C unterworfen (s. Tab. 11) und bei der Maximaltemperatur dem Ofen entnommen. Jeweils ein Teil der so erhaltenen Hochtemperatur (HT)-Formen wurde von 1100°C bis 300°C langsam abgekühlt (100°C/d) und auf diese Weise in die Tieftemperatur (TT)-Formen überführt.

Tabelle 11 : Darstellungsbedingungen, Analysen und Dichten

$Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

x	Darstellung	Stunden bei [°C] 1300	1400	1450	U [%] gef.	ber.	Dichte [g/cm³] (TT) gef.	ber.
0,00	[28]	60	-	-	36,6	36,69	$6,5_0$	$6,61_1$
0,10	TC	61	17	32	33,0	33,01	$6,4_8$	$6,67_2$
0,14	TC	30	-	60	31,6	31,55	-	$6,66_9$
0,167	TC	-	-	61	30,3	30,57	$6,5_0$	$6,71_9$
0,25	TC	14	25	56	27,1	27,51	6,70	$6,75_8$
0,33	TC	61	17	65	24,7	24,45	$6,7_6$	$6,78_5$
					Sb [%]			
0,50 i	TC	14	25	68	9,6	9,38	-	$6,86_9$
0,67 i	TC	6	14	75	12,5	12,50	-	$6,96_0$
0,75 i	TC	14	25	50	13,7	14,06	-	$6,98_7$
0,83 i	TC	4	4	57	16,0	15,62	-	$7,03_3$ [a)]
0,90	TC	61	17	61	17,3	16,87	$6,9_6$	$7,06_6$
1,00	TC	37	-	-	18,4	18,74	-	$7,08_9$

Fortsetzung Tabelle 11 :

$Ba_2Gd_{2/3} + x/3\,U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\,U_{1-y}Sb_yO_6 - y/2$

x		Darstellung	Stunden bei [°C] 1300	1400	1450	U [%] gef.	ber.	Dichte [g/cm³] gef.	ber. α	ber. β
0,00		[4,23]	40	-	-	33,5	33,36	$6,9_2$ a)	$7,13_3$ a)	$7,78_2$ a)
0,10		NN	109	-	-	30,0	30,29	$7,0_7$	$7,14_2$	$7,72_1$
0,167		TN	-	13	28	28,5	28,21	-	$7,17_1$	$7,70_6$
0,25		TN	52	-	34	25,5	25,59	-	$7,19_1$	$7,67_o$
0,33		TN	13	13	59	22,9	22.93	$7,0_6$	$7,24_8$	$7,67_5$
						Sb [%]				
0,50	i	TC	33	-	170	9,3	8,93	-	$7,18_8$	$7,50_1$
0,75	ii	TN	6	63	51	13,6	13,72	-	$7,20_o$	$7,35_3$
0,90		NN	109	-	-	16,2	16,70	-	$7,14_o$	$7,20_0$
1,00		TC	37	-	-	18,4	18,74	-	-	-

y						U [%]			ber.	Modell
0,10		C	33	-	31	30,7	30,56	$7,0_8$	$7,08_7$	A
0,25	i	TN	40	-	65				$7,66_7$	B
0,50	iii	C	33	-	145				$7,15_1$	C
1,00	ii	C	100	18	122				$7,14_6$	D
									$7,73_1$	E

a) HT-Form

i = schwach inhomogen

ii = stärker inhomogen

iii = sehr stark inhomogen

4.1.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

Präparate mit x = 0,1 ; 0,14 ; 0,167 ; 0,25 ; 0,33 ; 0,5 ; 0,67 ; 0,75 ; 0,833 ; 0,9 und 1,0 wurden dargestellt. Die Perowskite Ba_2CaUO_6 und Ba_2GdSbO_6 waren schon nach zweimaligem Glühen bei 1300°C homogen. Die MK benötigten zur vollständigen Umsetzung mehrere Reaktionsperioden bei der Maximaltemperatur von 1450°C. Als röntgenographisch einheitlich erwiesen sich die U- und Sb-reichen Präparate. Im mittleren Bereich des Systems (x= 0,5 ; 0,67 ; 0,75 und 0,833) wurden Reaktionsprodukte erhalten, die einen starken Farbunterschied zwischen der Oberseite (blassorange) und der Unterseite, die mit dem Tiegelboden des Korundschiffchens in Kontakt war (intensives Dunkelorange), zeigten. Nach der mechanischen Trennung der Farbzonen - durch Abkratzen der dunkelorangen Schicht - zeigten die Röntgenaufnahmen beider Teile neben den intensiven Perowskitinterferenzen jeweils die stärksten Linien einer Fluoritphase. Im blassorangen Teil sind die Fluoritinterferenzen von sehr geringer Intensität, während sie im dunkelorangen Teil deutlicher hervortreten. Dies lässt auf eine teilweise Zersetzung an der Tiegelwand schliessen. Versuche, dies durch einen Bariumüberschuss zu unterdrücken oder durch Zugabe von $BaCO_3$ rückgängig zu machen, schlugen fehl.

Die Fluoritphase besitzt mit a ~ 5,38 Å eine etwas kleinere Gitterkonstante als Gd_2O_3 ($a/2 = 5,40_6$ Å, C-Typ [56]). Sie kann daher als überwiegend Gd_2O_3-haltig angesehen werden, wobei ein Einbau von U^{6+} und eventuell auch Sb^{5+} ($r_{U^{6+}} = 0,73$ Å ; $r_{Sb^{5+}} = 0,60$ Å ; $r_{Gd^{3+}} = 0,938$ Å [31]) für die Abnahme von a verantwortlich zu machen ist.

In der Literatur sind zwei U- und Gd-haltige Oxide mit Fluoritstruktur genannt, deren Gitterkonstanten a dem oben genannten Wert sehr ähnlich sind: Das hexagonale $Gd_6U^{VI}O_{12}$ [57, 58] dessen auf eine pseudokubische Zelle umgerechnete Gitterdimensionen $a = 5,38_6$ Å und $c = 5,50_1$ Å betragen, und das kubische $GdU^{V}O_4$ mit $a = 5,38_5$ Å [59].

(Nach den Reflexionsspektren (s. 4.5.1.) und der Bestimmung des Oxydationsgrads (s. 4.1.3.) enthalten die Sb-reicheren Verbindungen neben U(VI) auch Anteile an U(V)).

Die Farben der Präparate ändern sich - abgesehen von den dunkleren Zonen am Tiegelboden (s.o.) - nur in Nuancen, allen gemeinsam ist ein stumpfes Orange bis Ocker. Auf der Sb-reichen Seite ist eine Aufhellung festzustellen - Ba_2GdSbO_6 selbst ist weiss -, während auf der U-reichen Seite schon bei Einbau von 10 % Sb in das neapelgelbe Ba_2CaUO_6, der stumpfere Orangeton auftritt. Die TT-Formen sind etwas lichter als die HT-Formen.

4.1.2. $Ba_2Gd_{2/3 + x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (x-Phase) und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y-Phase)

Für die x-Phase wurden Präparate mit x = 0,1 ; 0,167 ; 0,25 ; 0,33 ; 0,5 ; 0,75 ; 0,9 und 1,0 angesetzt. Dabei erforderte die Darstellung der MK längere Reaktionszeiten als die der reinen Uran- bzw. Antimonverbindung (s. Tab. 11). Mit Ausnahme von x = 0,5 und 0,75 konnten alle Präparate homogen erhalten werden. Diese beiden inhomogenen Reaktionsprodukte enthielten auch nach sehr langen Reaktionszeiten neben geringen Anteilen an $BaUO_4$ wiederum eine Fluoritphase mit a ~ 5,39 Å, für die das in 4.1.1. gesagte ebenfalls gilt. Im U-reicheren Präparat ist diese Verunreinigung nur in geringer Menge enthalten, während das Sb-reichere einen wesentlich grösseren Anteil enthält.

Von den Präparaten der y-Phase mit y = 0,1 ; 0,25 ; 0,5 und 1,0 konnte allein der MK y = 0,1 homogen erhalten werden. Schon bei y = 0,25 treten geringe Anteile an $BaUO_4$ auf. Bei y = 0,5 sind diese grösser; es bilden sich ausserdem zwei Perowskitphasen nebeneinander.

Die hypothetische Verbindung "$Ba_2Gd_{2/3}SbO_{11/2}$" konnte nicht erhalten werden. Das Reaktionsprodukt enthielt neben einer kubisch geordneten Perowskitphase, deren Gitterkonstante (a = $8{,}48_0$ Å) im Rahmen der Fehlergrenze mit Ba_2GdSbO_6 (a = $8{,}47_3$ Å) übereinstimmt, mehrere schwache Linien , die dem hexagonalen Perowskit $Ba_4Sb_2O_9$ [35] zugeordnet werden können. Eine gleichartige Entmischung wurde bei "$Ba_2Gd_{2/3}NbO_{11/2}$" [16] beobachtet.

Die reine Uranverbindung, $Ba_2Gd_{2/3}UO_6$, zeigt ein intensives, leuchtendes Orange. Mit zunehmendem Sb-Gehalt hellt sich dieser Farbton auf bis hin zum weissen Ba_2GdSbO_6. Die HT-Formen weisen stumpfere Farben auf als die TT-Formen (s. dazu auch 4.5.2.).

4.1.3. Analysen

Alle Präparate - ausgenommen die inhomogenen der y-Phase - wurden auf ihren M^V- bzw. M^{VI}-Gehalt analysiert. Die experimentellen Werte stimmen mit den berechneten befriedigend überein (s. Tab. 11).

Nach den reflexionsspektroskopischen Untersuchungen enthielten alle HT-MK fünfwertiges Uran, das durch langsames Abkühlen der HT-Formen zwar in seinem Gehalt verringert, jedoch nur in wenigen Präparaten vollständig zu U^{VI} oxidiert werden konnte (s. 4.4.1.). Die Bestimmung des Oxydationsgrades ergab für das nach den Reflexionsspektren U^V-reichste Reaktionsprodukt $Ba_2Ca_{0,5}Gd_{0,5}U_{0,5}Sb_{0,5}O_{6-z}$ (TT) den Wert 5,81 (ca. 20 % U^V bezogen auf den Gesamturangehalt, entsprechend z = 0,05), während $Ba_2Ca_{0,86}Gd_{0,14}U_{0,86}Sb_{0,14}O_{6-z}$ mit 5,90 (HT) nur ca. 10 % U^V und in der TT-Form überhaupt kein reduziertes Uran mehr enthält (z = 0,043 bzw. 0,0).

4.2. Röntgenographische Untersuchungen

4.2.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

Alle einheitlichen Verbindungen kristallisieren in einem geordneten Perowskitgitter, wobei in verschiedenen Bereichen unterschiedliche Gittersymmetrien vorliegen. Die Gitterkonstanten sind in Tabelle 12 angegeben und in Abbildung 11 gegen x aufgetragen. Zwischen den Gitterkonstanten und der Gittersymmetrie der TT- und HT-Formen besteht für $x \geq 0{,}167$ kein Unterschied. Im MK mit $x = 0{,}1$ zeigt die HT-Modifikation eine schwache, monokline Deformation, während die TT-Modifikation rhombisch kristallisiert. Auf der uranreichen Seite sind auf den Zählrohraufnahmen die für eine Kationenordnung charakteristischen Überstrukturreflexe gut zu erkennen, während sie für die Präparate mit $x = 0{,}833$ und 0,9 fehlen; die Erklärung hierfür sind die sehr kleinen $(\Delta e_o^-)^2$ von 0,6 bzw. 44,9 (s. hierzu unter 2.3.).

Der Verlauf der Gitterkonstanten als Funktion der Zusammensetzung ist unstetig. Beim Ersatz des grösseren U^{VI} ($r = 0{,}73$ Å) durch das kleinere Sb^V ($r = 0{,}60$ Å) nehmen die Gitterkonstanten im MK mit $x = 0{,}1$ zunächst ab. Für $x = 0{,}14$ haben die Zelldimensionen in der HT-Form erneut abgenommen, steigen jedoch beim langsamen Abkühlen (TT-Form) wider Erwarten auf nahezu die gleichen Werte wie für $x = 0{,}1$ an.

Zwischen $x = 0{,}14$ und 0,167 nehmen a_{TT} und b_{TT} sprunghaft ab, während c_{TT} den gleichen Wert beibehält. Die Gittersymmetrie ändert sich von rhombisch nach monoklin. Gleichzeitig tauschen c und a ihre Plätze in der Reihenfolge der Gitterkonstanten. Mit $a < b$ gilt im rhombischen Bereich die Abfolge $c/\sqrt{2} < a < b$ und im monoklinen Gebiet $a < c/\sqrt{2} < b$. Eine Reihe weiterer monokliner Perowskite [60 , 61] zeigt die gleiche Achsenabfolge und vergleichbare Achsenverhältnisse ($a/b = 0{,}994$ und $a \cdot \sqrt{2}/c = 0{,}997$; Werte im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ ($x = 0{,}167$-$0{,}333$) : $a/b = 0{,}995_6$ und $a \cdot \sqrt{2}/c = 0{,}998$.

Tabelle 12 : Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

		HT				TT								
		a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]	c/√2	a/b	a √2/c	b √2/c	
0,00 [28]	[a]	-	-	-	-	$6,12_4$	$6,15_6$	$8,64_6$	-	$6,11_5$	$0,994_8$	$1,001_5$	$1,006_7$	c/√2<a<b
0,10		$6,10_7$	$6,14_6$	$8,61_8$	90,1	$6,10_0$	$6,14_4$	$8,61_8$	-	$6,09_5$	$0,992_8$	$1,000_8$	$1,008_0$	c/√2<a<b
0,14		$6,09_8$	$6,13_3$	$8,61_2$	-	$6,10_2$	$6,14_2$	$8,62_2$	-	$6,09_8$	$0,993_5$	$1,000_7$	$1,007_2$	c/√2<a<b
0,167		$6,08_7$	$6,11_5$	$8,62_5$	90,38	$6,08_5$	$6,11_5$	$8,62_0$	90,4	$6,09_6$	$0,995_1$	$0,998_2$	$1,003_1$	a<c/√2<b
0,25		$6,08_3$	$6,10_7$	$8,61_8$	90,35	$6,07_5$	$6,10_1$	$8,60_7$	90,35	$6,08_7$	$0,995_6$	$0,997_9$	$1,002_3$	a<c/√2<b
0,33		$6,07_1$	$6,09_4$	$8,59_6$	90,29	$6,06_8$	$6,09_1$	$8,59_6$	90,3	$6,07_9$	$0,996_2$	$0,998_2$	$1,002_0$	a<c/√2<b
0,50	i	$6,05_2$	$6,06_1$	$8,56_2$	90,15	$6,04_9$	$6,06_1$	$8,56_2$	90,2	$6,05_5$	$0,998_0$	$0,999_0$	$1,001_0$	a<c/√2<b
0,67	i			$8,53_1$	-			$8,52_6$	-	$6,03_0$				
0,75	i			$8,51_1$	-			$8,51_5$	-	$6,02_2$				
0,83	i			$8,49_7$	-			-	-					
0,90				$8,48_2$	-			$8,48_4$	-	$6,00_0$				
1,00				$8,47_3$	-			$8,47_5$	-	$5,99_4$				

i = schwach inhomogen ; [a] frühere Angaben: a = 8,71 [62] bzw. a = 8,67 (leichte Deformation) [63]

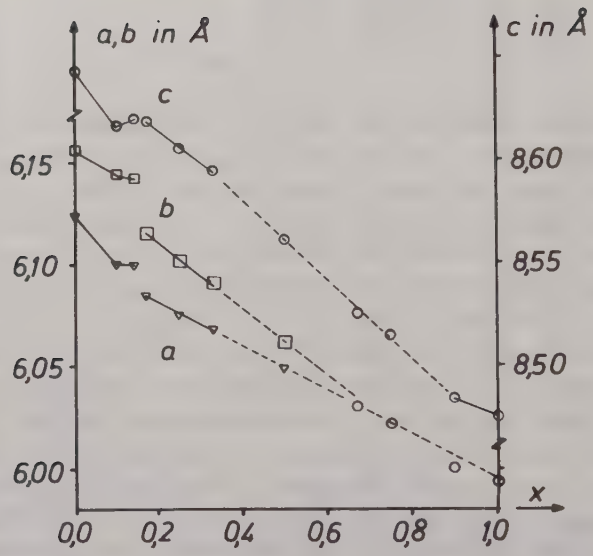

Abbildung 11 : Zelldimensionen von $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ in Abhängigkeit von x (TT-Formen) ; für $x \geq 0,67$ wurde $a = c/\sqrt{2}$ gesetzt

Im Bereich zwischen x = 0,5 und 0,833 schliesst sich ein Zweiphasengebiet an: neben einem zunächst noch monoklinen (x = 0,5) dann pseudokubischen (x = 0,67 - 0,833) Perowskit sind schwach die Reflexe einer stark Gd_2O_3-haltigen Fluoritphase (a ≃ 5,38 Å ; s. unter 4.1.1.) zu erkennen. Der einheitliche Sb-reichste MK mit x = 0,9 besitzt - wie bei Einbau des grösseren U^{VI} zu erwarten ist - gegenüber Ba_2GdSbO_6 eine etwas erhöhte Gitterkonstante; die Gittersymmetrie ist ebenfalls kubisch.

4.2.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (x-Phase) und
$Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y-Phase)

Auf der U-reichen Seite bis x = 0,5 zeigen die Perowskitphasen deutlich die für eine Kationenordnung charakteristischen Überstrukturreflexe, während diese bei der Zusammensetzung x = 0,75 und 0,9 nicht erkennbar sind. Im Reaktionsprodukt mit x = 0,75 ist diese verständlich, da selbst bei Annahme einer geordneten Verteilung von Gd^{III} und Sb^{V} bzw. U^{VI} auf den Oktaederplätzen wegen des gleichen Streuvermögens beider Lagen ($(\Delta e_o^-)^2 = 0,01$) keine Intensität zu erwarten ist. Für x = 0,9 , wo $(\Delta e_o^-)^2$ immerhin 81 beträgt, liegen die Verhältnisse ebenfalls noch ungünstiger als bei Ba_2GdSbO_6 ($(\Delta e_o^-)^2 = 225$), für das mehrere - allerdings sehr schwache - Überstrukturreflexe zu erkennen sind (vgl. 3.2.).

Die Gitterkonstanten aus dem System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (x-Phase) sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Den Verlauf der Zelldimensionen für die Perowskitphasen (HT- und TT-Formen) in Abhängigkeit von x gibt die Abbildung 12 wieder.

Wie in der Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ wird im mittleren Bereich eine Mischungslücke beobachtet: Präparate mit x = 0,5 und 0,75 enthalten neben einer pseudokubischen Perowskitphase als Hauptprodukt kleinere Anteile einer vorwiegend Gd_2O_3-haltigen Fluoritphase (a = 5,39 Å; s. unter 4.1.2.) sowie $BaUO_4$.

Die homogenen MK auf der U- und Sb-reichen Seite schliessen mit ihren Strukturen an $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und Ba_2GdSbO_6 an. Ebenso wie die reine Sb-Verbindung kristallisiert der Sb-reichste MK kubisch, allerdings fehlt bereits die auf den Röntgenaufnahmen von Ba_2GdSbO_6 deutlich sichtbare $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Im Unterschied zu letzterem ist die Gitterkonstante von der thermischen Behandlung abhängig (vgl. Tab. 13).

Zum besseren Vergleich wurden die Gitterkonstanten der kubischen Präparate (Tab.12) in der c-Spalte aufgelistet.

Tabelle 13 : Gitterkonstanten und Achsenverhältnisse in den Systemen

$Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

TT

x	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α[°]	β[°]	γ[°]	c/√2	a/b	a√2/c	b√2/c	
0,00[a] [64]	$6,16_6$	$6,14_8$	$8,76_6$	90,2	90,3	90,1	$6,19_9$	$1,002_9$	$0,994_8$	$0,991_9$	b < a < c/√2
0,10[a]	$6,13_8$	$6,13_8$	$8,72_8$	-	-	-	$6,17_3$	$1,000_o$	$0,994_6$	$0,994_6$	b = a < c/√2
0,167[a)b)]	$6,14_o$	$6,10_1$	$8,69_o$	-	90,2	-	$6,14_6$	$1,006_4$	$0,999_2$	$0,992_9$	b < a < c/√2
0,25[a]	$6,08_7$	$6,11_4$	$8,65_7$	-	-	-	$6,12_2$	$0,995_6$	$0,994_4$	$0,998_8$	a < b < c/√2
0,33	$6,08_3$	$6,10_1$	$8,61_1$	-	90,3	-	$6,09_o$	$0,997_o$	$0,999_o$	$1,002_o$	a < c/√2 < b
0,50 i			$8,57_2$	-	-	-	$6,06_2$				
0,75 ii			$8,50_o/2$	-	-	-	$6,01_1$				
0,90			$8,48_4/2$	-	-	-	$6,00_o$				
1,00			$8,47_5$	-	-	-	$5,99_4$				

y	a[Å]	b[Å]	c[Å]	α[°]	β[°]	γ[°]	c/√2	a/b	a√2/c	b√2/c	
0,10[a] i	$6,15_2$	$6,11_6$	$8,72_4$	-	-	-	$6,17_o$	$1,005_9$	$0,997_3$	$0,991_4$	b < a < c/√2

HT

x	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]	c/√2	a/b	a√2/c	b√2/c	
0,00 [23]	$6,18_2$	$6,14_8$	$8,70_5$	-	$6,15_6$	$1,005_5$	$1,004_3$	$0,998_8$	b < c/√2 < a
0,10	-	-	$8,69_o$	-	$6,14_6$				
0,167	-	-	$8,66_7$	-	$6,12_9$				
0,25	$6,09_7$	$6,12_o$	$8,64_o$	90,33	$6,11_o$	$0,996_2$	$0,998_o$	$1,001_7$	a < c/√2 < b
0,33	$6,08_9$	$6,10_6$	$8,61_5$	90,23	$6,09_3$	$0,998_7$	$0,999_6$	$1,002_3$	a < c/√2 < b

Fortsetzung Tabelle 13 :

x		HT a[Å]	b[Å]	c[Å]
0,50	i			$8,57_3$
0,75	ii			$8,50_o/2$
0,90				$8,49_4/2$
1,00				$8,47_3$
y				
0,10				$8,69_4$
0,25	i			$8,64_4$
0,50	iii			8,52/2 8,79/2
1,00	ii			$8,48_o$

a) a, b und c sind zu verdoppeln.

b) Für Abb. 12 und die Interpretation wurden a und b vertauscht.

i = schwach inhomogen ; ii = stärker inhomogen ;
iii = sehr stark inhomogen

Auf der uranreichen Seite unterscheiden sich HT- und TT-Formen in Gittersymmetrie und Zellabmessungen. Ausgehend vom rhombischen HT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ bewirkt der Einbau von 10 % bzw. 16,7 % an Sb eine Erhöhung der Gittersymmetrie nach pseudokubisch. Die TT-Modifikationen sind tetragonal (x = 0,1) bzw. monoklin (x = 0,167) und zeigen ebenso wie das trikline $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ zusätzliche Überstrukturreflexe, die sich bei Verdopplung der Gitterkonstanten mit h,k,l = u,u,u indizieren lassen. Der MK mit x = 0,25 ist ebenfalls polymorph. Die monokline HT-Modifikation geht

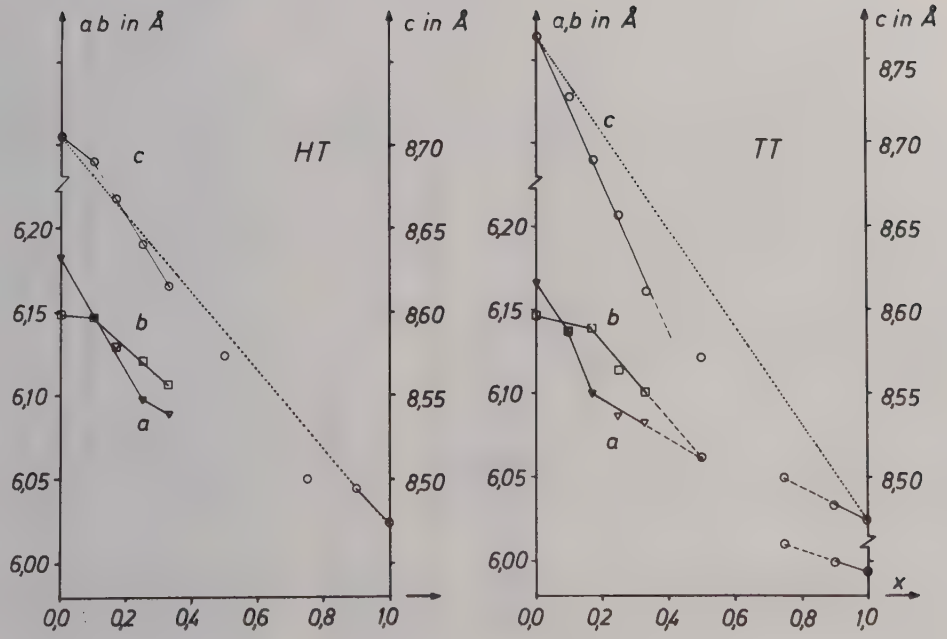

Abbildung 12 : Zelldimensionen im System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ in Abhängigkeit von x;
links HT-, rechts TT-Formen; für $x \geq 0,5$ wurde $a = c/\sqrt{2}$ gesetzt (TT-Formen)

in eine rhombische, höher geordnete TT-Form (2a, 2b, 2c; Überstrukturreflexe mit h,k,l = u,u,u; s.o.) über, wobei a und b abnehmen, c jedoch anwächst. Am Beispiel von x = 0,25 ist in Tabelle 14 die Indizierung der HT- und TT-Form angegeben. Ebenso wie für $x \leqq 0{,}167$ ändern sich die Zellvolumina bei der Umwandlung HT → TT, die in allen Fällen reversibel ist, nicht.

Der MK mit x = 0,33 zeigt keine Abhängigkeit der Gittersymmetrie von den Abkühlbedingungen; er kristallisiert monoklin.

Das monokline Gitter ist ebenso wie im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ durch die Abfolge der Gitterkonstanten $a < c/\sqrt{2} < b$ charakterisiert. Für den polymorphen MK mit x = 0,25 gilt für die monokline HT-Form ebenfalls diese Achsenreihenfolge, während sich bei der TT-Modifikation $a < b < c/\sqrt{2}$ ergibt. Die Abfolge $b < a < c/\sqrt{2}$ wird für die TT-Formen mit x = 0,167 und 0,00 gefunden; bei x = 0,1 gilt $a = b < c/\sqrt{2}$. Für die gesamten U-reichen MK ist weiterhin $c/a > \sqrt{2}$ erfüllt.

Innerhalb der x-Phase treten beträchtliche Abweichungen von der Vegardschen Geraden auf (vgl. Abb. 12). Auf der U-reichen Seite sind die Änderungen von a und b komplex: Während zunächst a schnell und b langsam abnimmt, kehrt sich dies Verhalten mit weiter zunehmendem x um. Die c-Achse zeigt für die HT-Modifikationen annähernd Vegardsches Verhalten, während bei den MK in der TT-Form mit steigendem x negative Abweichungen vorliegen. Die Unterschiede zwischen c_{HT} und c_{TT} nehmen mit zunehmendem Sb-Gehalt ab.

Der einzige homogene MK der y-Phase ist die HT-Modifikation mit y = 0,1 . Sie stellt einen pseudokubischen, geordneten Perowskit dar, der beim langsamen Abkühlen teilweise zerfällt: Neben einem Perowskit, der wie die U-reichen Verbindungen der x-Phase Überstrukturreflexe zeigt, die nur bei Verdopplung der Zellabmessungen mit

hkl = uuu indizierbar sind, zeigt die Röntgenaufnahme schwach die stärksten Reflexe von $BaUO_4$. Dasselbe Verhalten weisen auch die Vertreter der y-Phase des entsprechenden Nb-Systems für $y \geq 0{,}15$ [16] auf, was auf die geringe Stabilität dieser Phase hinweist.

Zum besseren Vergleich wurden die Gitterkonstanten der kubischen Präparate (Tab.13) in der c-Spalte aufgelistet.

Tabelle 14 : Röntgeninterferenzen des MK mit x = 0,25 = $Ba_2Gd_{3/4}\square_{1/4}Sb_{1/4}U_{3/4}O_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

monoklin (HT) a = $6{,}09_7$ Å, b = $6{,}12_0$ Å, c = $8{,}64_0$ Å, β = 90,33°

rhombisch (TT) a = $2\times6{,}08_7$ Å, b = $2\times6{,}11_4$ Å, c = $2\times8{,}65_7$ Å

Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl	Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl[b]
			238 $\bar{\alpha}$	011				238 $\bar{\alpha}$	011
m	17,78	239		$\bar{1}01$	m	17,75	238		
			241 $\bar{\alpha}$	101				240 $\bar{\alpha}$	101
					3s	18,38	255	258 $\bar{\alpha}$	113
s	20,57	319	318 $\bar{\alpha}$	002	s	20,54	318	317 $\bar{\alpha}$	002
			319 $\bar{\alpha}$	110				319 $\bar{\alpha}$	110
					2s	23,59	418	418 $\bar{\alpha}$	131
								420 $\bar{\alpha}$	311
								575 $\bar{\alpha}$	115
					3s	27,76	576	576 $\bar{\alpha}$	133
								579 $\bar{\alpha}$	313
			634 $\bar{\alpha}$	$\bar{1}12$					
sst	29,23	637	635 $\bar{\alpha}$	020				636 $\bar{\alpha}$	020
			639 $\bar{\alpha}$	200	sst	29,22	636	637 $\bar{\alpha}$	112
			640 $\bar{\alpha}$	112				642 $\bar{\alpha}$	200
					3s	31,53	738	738 $\bar{\alpha}$	331

Fortsetzung Tabelle 14 :

HT					TT				
Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl	Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl[b]
			872 $\bar{\alpha}$	$\bar{1}03$					
			873 $\bar{\alpha}$	$\bar{1}21$					
s	34,42	875		121				873 $\bar{\alpha}$	013
			875 $\bar{\alpha}$	$\bar{2}11$	s	34,40	874	874 $\bar{\alpha}$	103
				013				876 $\bar{\alpha}$	121
s	34,48	878	880 $\bar{\alpha}$	103					
				211				880 $\bar{\alpha}$	211
st	41,81	1273	1272 α_1	220	m	41,66	1265	1267 α_1	004
				004	st	41,82	1274	1273 α_2	004
m	41,91	1279	1278 α_2	220				1276 α_1	220
				004	m	41,94	1281	1282 α_2	220
2s	45,67	1506	1507 $\bar{\alpha}$	$\bar{2}13$					
				$\bar{1}23$	2s	45,67	1506	1510 $\bar{\alpha}$	123
			1508 $\bar{\alpha}$	031					031
s	45,76	1512	1515 $\bar{\alpha}$	123	2s	45,81	1515	1514 $\bar{\alpha}$	213
				$\bar{3}01$					
3s	46,00	1527	1522 $\bar{\alpha}$	301	2s	45,94	1523	1523 $\bar{\alpha}$	301
				213					
				$\bar{2}22$					
2s	46,97	1588	1584 α_1	114	2s	46,99	1589	1588 $\bar{\alpha}$	114
			1585 α_1	130				1591 $\bar{\alpha}$	130
			1592 α_2	$\bar{2}22$					
				$\bar{1}14$					
			1593 α_2	130					
2s	47,07	1595	1594 α_1	310					
			1595 α_1	222	2s	47,12	1598	1595 $\bar{\alpha}$	222
				114				16o3 $\bar{\alpha}$	310
			16o2 α_2	310					
3s	47,24	16o5	16o3 α_2	222					
				114					

Fortsetzung Tabelle 14 :

HT					TT				
Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl	Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	$\sin^2\theta.10^4$ ber.	hkl[b]
			1900 α_1	$\bar{2}04$				1902 α_1	024
			1901 α_1	$\bar{1}32$					
st	51,77	1906	1905 α_1	$\bar{3}21$	st	51,79	1907	1905 α_1	132
				024				1907 α_1	204
			1906 α_1	132				1911 α_2	024
			1909 α_1	024				1914 α_2	132
			1910 α_2	$\bar{1}32$					
			1914 α_2	$\bar{3}12$					
st	51,92	1916		024				1916 α_2	204
			1915 α_2	132	m	51,99	1921	1917 α_1	312
m	52,02	1923	1921 α_1	312					
				204	s	52,09	1928	1926 α_2	312
s	52,12	1930	1930 α_2	312					
				204					
				033					
			2144 $\bar{\alpha}$	$\bar{3}03$				2141 $\bar{\alpha}$	015
				$\bar{2}31$	2s	55,16	2144	2143 $\bar{\alpha}$	105
				$\bar{1}05$				2145 $\bar{\alpha}$	033
			2149 $\bar{\alpha}$	$\bar{3}21$				2151 $\bar{\alpha}$	231
2s	55,23	2149		015					
			2150 $\bar{\alpha}$	231					
			2157 $\bar{\alpha}$	105	2s	55,39	2160	2157 $\bar{\alpha}$	303
				321				2159 $\bar{\alpha}$	321
3s	55,47	2166	2167 $\bar{\alpha}$	303					
m	60,47	2536	2534 α_1	$\bar{2}24$					
			2535 α_1	040	m	60,48	2536	2539 α_1	400
m	60,61	2546	2546 α_2	$\bar{2}24$	m	60,61	2546	2542 α_1	224
			2547 α_2	040				2552 α_2	400
m	60,70	2553	2554 α_1	400	m	60,78	2559	2554 α_2	224
				224				2562 α_1	o4o
s	60,88	2567	2566 α_2	400					
				224	s	61,01	2577	2575 α_2	040

Fortsetzung Tabelle 14 :

HT					TT				
Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.	hkl	Int.[a]	2θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.	hkl[b]
s	76,17	3805	3805 α_1	$\bar{4}04$	s	76,19	3807	3806 α_1	044
			3806 α_1	044					
2s	76,41	3825	3823 α_2	$\bar{4}04$	2s	76,40	3824	3825 α_2	044
			3824 α_2	044					
2s	76,63	3844	3846 α_1	404	2s	76,51	3834	3829 α_1	404
3s	76,87	3864	3865 α_2	404	3s	76,69	3849	3848 α_2	404

a) 2s = ss etc.

b) Unterstrichene hkl beziehen sich auf 2a, 2b, 2c;
nicht unterstrichene auf a, b, c

4.3. Dichtemessungen

Die experimentellen Dichten sowie die nach verschiedenen Modellen berechneten röntgenographischen Dichten sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Nach den Ausführungen in 2.4. ist für die MK-Reihe $Ba_2Ca_{1-x}U_{1-x}Sb_xO_6$ bei regulärem Verhalten mit Vollbesetzung aller Gitterplätze (s. 2.3.) zu rechnen. Für kubische und pseudokubische MK gilt dann N = 4, während für rhombische und monokline MK N = 2 zutrifft. Die Pyknometerdichten stehen mit den berechneten Werten in guter Übereinstimmung.

In der MK-Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ sind die Modelle α (Lücken im Kationenteilgitter) bzw. β (vollbesetztes Kationenteilgitter, Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen) zu diskutieren (s. 2.4.). Die Pyknometerdichten stimmen mit den für α berechneten Werten gut überein, während nach β wesentlich höhere Werte zu erwarten wären; dieses Modell ist daher auszuschliessen (s. Tab. 11).

Für das einzige Beispiel der Stöchiometrie $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$, y = 0,1 , sind nach 2.4. fünf Dichtemodelle, A bis E, denkbar. Während die niedrige experimentelle Dichte B und E ausschliesst und C aus theoretischen Erwägungen geringe Wahrscheinlichkeit besitzt (s. 2.4.), sind A und D näher zu betrachten: Beide Modelle sind mit dem gemessenen Wert zu vereinbaren. Gegen A spricht allerdings die zu kleine Differenz zwischen A und dem Messwert, denn aufgrund unvollständiger Benetzung des Pulvers (s. 2.4.) liegen experimentelle Dichten um ca. 1 - 4 % unter den entsprechenden theoretischen Werten. Demnach gibt Modell D mit vollständig besetztem Sauerstoffgitter und partieller Auffüllung der Lücken im Kationenteilgitter den experimentellen Befund am besten wieder. Die Ergebnisse im entsprechenden Nb-System [16], dessen y-Phase in der HT-Form bis y = 0,5 stabil ist, führen zum gleichen Resultat.

4.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

4.4.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

Bandenlage, geschätzte Intensitäten und Zuordnung der TT-Formen sind in Tabelle 15 (IR- und FIR-Spektren) sowie Tabelle 16 (Ramanspektren) angegeben. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände finden sich in Tabelle 17. Die IR- und FIR-Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 13, die Ramanspektren in Abbildung 14 dargestellt.

Tabelle 15 : IR- und FIR-Spektren aus dem System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (TT)

x	Bandenlage [cm^{-1}] 0,0 [23]	0,1	0,14	0,167	0,25	0,33	0,9	1,0	Bandenzuordnung
	730sh	740sh	750sh	715sh	760sh	750sh	740sh	740sh	ν_1
								675sh	
	615sh	630sh	645sh	630sh	640sh	650sh	640st	635st	
	560st	570st	570st	575st	580st	590st	590sh		
							560sh		ν_3-Bereich
		500sh	490sh	510sh	490sh	490sh	530sh		
		440sh	440sh	445sh	450sh	450sh			
		400m	395m	400m	400m	405m	405m		
							365sh	395sh	ν_4 (Sb)
		330sh	325sh	325sh	330sh	340st	340st	350st	
	300st	300st	290st	300m	300sh	300st			ν_4 (U)
				280m	275st		285m		
	250st	260st	255st	260sh	260st	265st	270m		
		245sh							T_2 (Ca)
		225sh				220sh			
		175w				180m	205st	210st	T_2 (Gd)
	115st	115st				120m	120st	120st	T_3

Für x = 0,14 ; 0,167 und 0,25 sind die Frequenzen $\leq$ 400 cm^{-1} nicht wie bei den anderen Verbindungen dem FIR-, sondern dem IR-Spektrum entnommen.

Tabelle 16 : Ramanspektren aus dem System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (TT)

x	Bandenlage [cm^{-1}] 0,0 [23]	0,1	0,25	0,33	0,9	1,0	Bandenzuordnung
	740st	745st	755st	760st	800	-	
	-	-	-	-	755m	755w	ν_1 — U (1), Sb, U (2)
	-	680vw	680vw	685w	-	-	
	-	-	-	-	570st	570m	ν_2 — Sb
	-	-	-	530vw	500vw	-	ν_3
	-	440vw	450vw	445vw	-	-	
	-	-	360sh	360w	375m	370w	ν_5 — U (2), Sb, U (1)
	343m	345m	345m	340m	-	-	
	335m	335sh	335sh	330sh	-	-	
	325m	320sh	320sh	315sh	305vw	-	
	-	-	-	195vw	195vw	-	T_2
	-	-	180vw	180vw	175w	-	
	117m	115sh	115sh	115sh	120st	-	
	100vst	105sh	105vst	105vst	105vst	100w	T_1
	87st	95vst	95vst	95vst	95vst	-	

Die reine Uranverbindung, Ba_2CaUO_6, zeigt eine einfache ν_1. Die ν_5 und T_1 ist jeweils zum Triplett, die ν_3 zum Dublett aufgespalten. Damit gehört Ba_2CaUO_6 wie die schon beschriebene reine Antimonverbindung, Ba_2GdSbO_6 (s. 3.4.), zu der in 2.5.1. definierten Gruppe 2 mit einer Sorte an MO_6-Oktaedern von erniedrigter Punktsymmetrie.

Alle MK besitzen im Bereich der ν_1 zwei Absorptionen; sie gehören somit zur Gruppe 3 mit verschiedenen Sorten an MO_6-Oktaedern. Die der U(1) zugeordnete ν_1 verschiebt sich mit x nach höheren Wellenzahlen. Von geringer Intensität ist die ν_1 (U(2)). Sie tritt von x = 0,1 bis 0,33 auf, während im MK x = 0,9 neben der Uranschwingung (1) mit gleicher Intensität die ν_1 (Sb) zu sehen ist.

Tabelle 17 : Schwingungsfrequenzen bzw. deren Mittelwerte [cm^{-1}], Kraftkonstanten [mdyn/Å], Bindungsgrade und Abstände [Å] im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

x	0,0[21]	0,1		0,25		0,33		0,9		1,0
	U(1)	U(1)	U(2)	U(1)	U(2)	U(1)	U(2)	U(1)	Sb	Sb
ν_1	740	745	680	755	680	760	685	800	755	755
$\nu_{2\,a)b)}$	-	-	-	-	-	-	-	-	570	570
$\nu_{3\,a)}$	560	570	470	580	470	590	470	590	630	640
$\nu_{4\,a)}$	300	300	300	275	275	300	300	285	350	350
ν_5 a)	334	335	440	335	450	330	445	305	375	370
F_{11}	5,16	5,2	4,4	5,4	4,4	5,4	4,4	6,0	5,4	5,4
F_{22}	-	-	-	-	-	-	-	-	3,1	3,1
F_{33}	2,58	2,7	1,8	2,8	1,82	2,9	1,8	2,9	2,9	3,0
F_{34}	-0,02	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0	-0,0	-0,1	-0,1
F_{44}	1,41	1,4	1,4	1,2	1,2	1,4	1,4	1,3	1,5	1,5
F_{55}	1,07	1,1	1,9	1,1	2,0	1,1	1,9	0,9	1,2	1,2
f_{MO}	3,01	3,1	2,2	3,2	2,2	3,3	2,3	3,4	3,4	3,4
$f_{MO/MO}$	0,43	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,5	0,4	0,4
$f'_{MO/MO}$	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	0,4
$N_{Sieb.}$	1,55	1,6	1,2	1,6	1,2	1,7	1,2	1,7	1,1	1,1
$M\text{-}O_{B\text{-}J}$	$2,11_8$	2,1	2,3	2,1	2,3	2,1	2,3	2,1	2,0	1,9

a) Der Schwerpunkt der aufgespaltenen Banden wurde direkt den Spektren entnommen.

b) Bei x = 0,9 wurde für U(1) nicht der Schwerpunkt, sondern die Schulter bei 590 cm^{-1} verwendet.

Die Berechnung der Valenzkraftkonstanten f_{MO} bestätigt obige Zuordnung. Ausgehend von der reinen Uranverbindung steigt der Wert von $f_{U(1)O}$ im homogenen MK-Bereich auf der uranreichen Seite ($x \leq 0,33$) von 3,01 auf 3,3 mdyn/Å an. Im uranärmsten einheitlichen MK ($x = 0,9$) hat $f_{U(1)O}$ mit $3,4_0$ mdyn/Å praktisch den Wert von f_{SbO} ($3,3_7$ mdyn/Å) erreicht. Damit verhält sich das System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ ebenso wie andere MK-Reihen mit zwei verschiedenen hochgeladenen Ionen in den Oktaederpositionen [65, 66]; auch dort gleichen sich mit x die Valenzkraftkonstanten f_{MO} der individuellen Oktaedersorten einander an.

In allen bisher untersuchten MK-Systemen mit zwei unterschiedlichen hochgeladenen Ionen (M und M') besitzen diese jedoch dieselbe Ladung; die Besetzung der B-Positionen kann daher erhalten bleiben: $Ba_2BM_{1-x}M'_xO_6$. In diesen Reihen sind allein die charakteristischen Schwingungen der beiden Oktaedersorten MO_6 und $M'O_6$ nebeneinander zu beobachten. Im hier untersuchten System haben die beiden hochgeladenen Ionen eine unterschiedliche Wertigkeit (U^{6+} bzw. Sb^{5+}). Zur Ladungskompensation müssen - im Gegensatz zu den oben genannten Systemen - auch Substitutionen auf den B-Plätzen vorgenommen werden: $Ba_2Ca^{2+}_{1-x}Gd^{3+}_xU^{6+}_{1-x}Sb^{5+}_xO_6$. Dadurch wird mit x auch die Besetzung der sechs einem UO_6- bzw. SbO_6-Oktaeder benachbarten Positionen verändert. Gegenüber den Systemen $Ba_2BM_{1-x}M'_xO_6$ ist daher für die Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ ein andersartiges Verhalten zu erwarten. Dieses besteht darin, dass nicht nur eine, sondern zwei Sorten an UO_6-Oktaedern (U(1) und U(2)) beobachtbar sind. Die charakteristischen Schwingungen der Oktaeder U(2) werden schon im MK $x = 0,1$ beobachtet. Die Ramanspektren lassen erkennen, dass die Intensität der zugehörigen ν_1- und ν_5-Komponente bis $x = 0,33$ (Ende des homogenen MK-Bereichs) zunimmt.

Bei Sb-haltigen Verbindungen ist das Auftreten einer ν_2 zu erwarten (s. 2.5. und 3.4.). Während sie im Ramanspektrum

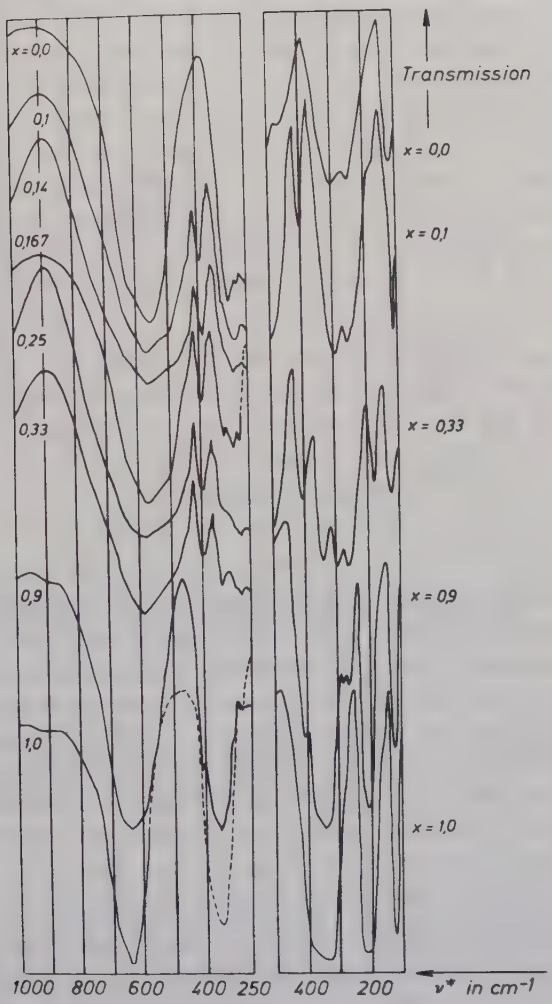

Abbildung 13 : IR- und FIR-Spektren im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (TT-Formen)

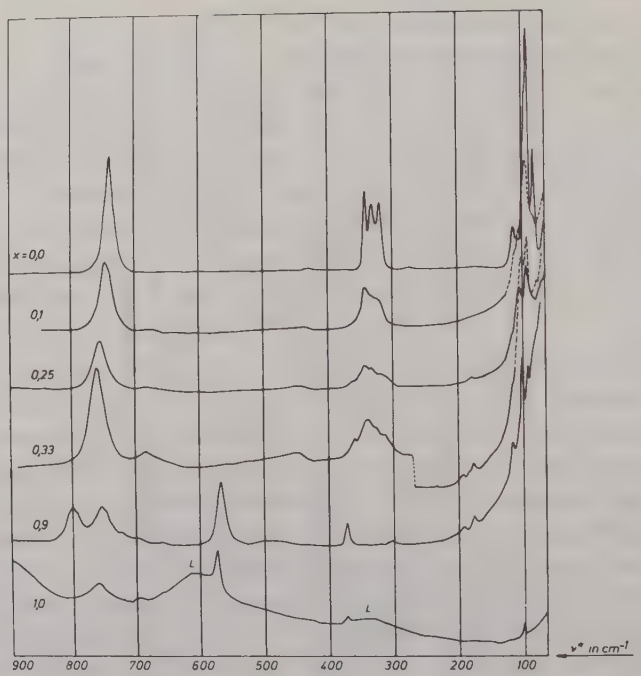

Abbildung 14 : Ramanspektren aus dem System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (L : Lumineszenz)

von Ba_2GdSbO_6 [a] und des Sb-reichsten MK eine grössere Intensität als die ν_1 besitzt (s. Abb. 14), ist sie - ebenso wie die ν_1 - bei geringeren Sb-Gehalten nicht mehr sichtbar.

---

a) Die im Bereich der ν_2 und ν_5 zu beobachtende Lumineszenz tritt nur bei Verwendung eines Krypton-LASERS auf (s. dazu das Spektrum in Abb. 8, das mit einem Argon-LASER aufgenommen wurde).

Sowohl Ba_2CaUO_6 als auch Ba_2GdSbO_6 zeigen eine intensive ν_3-Schwingung mit einer Schulter auf der kurzwelligen Flanke. Der Bandenschwerpunkt liegt in der Antimonverbindung um 80 cm^{-1} höher. In den uranreichen MK ist der ν_3-Bereich stark verbreitert. Die auf der energiearmen Flanke der intensivsten Bande zusätzlich auftretenden Schultern sind der Oktaedersorte U(2) zuzuordnen, während die energetisch höheren Absorptionen entsprechend Ba_2CaUO_6 den Oktaedern U(1) zugehören. Im Sb-reichsten MK (x = 0,9) dagegen wird die frequenzhöchste und intensivste ν_3-Komponente analog Ba_2GdSbO_6 der SbO_6-Schwingung zugerechnet; die energieärmere Schulter bei 590 cm^{-1} ist charakteristisch für U(1).

Auf der hochfrequenten Flanke des ν_3-Anstiegs ist bei allen Verbindungen eine breite Schulter sichtbar, die der ramanaktiven ν_1 entspricht (vgl. Tab. 15 und 16) und wegen der Durchbrechung des Alternativverbots im IR erscheint. Entsprechend tritt in den Ramanspektren der MK mit x = 0,33 und 0,9 im Frequenzbereich der ν_3 jeweils eine schwache Bande auf.

Alle MK zeigen bei ca. 400 cm^{-1} eine Schwingung mittlerer Intensität, die bisher nicht zugeordnet werden kann. Für eine ramanaktive, unter Durchbrechung des Alternativverbots im IR erscheinende Frequenz ist sie zu intensiv. Gegen eine Zuordnung als ν_3- bzw. ν_4-Komponente spricht ihre nahezu konstante Lage. Für die - im Fall strenger O_h-Symmetrie inaktive - ν_6 wurden nach den Gleichungen in [67] Extremwerte berechnet. Diese liegen zwischen 173 und 277 cm^{-1} für U(1), 343 und 424 cm^{-1} für U(2), bzw. 230 und 295 cm^{-1} für Sb. Damit kann die Bande bei 400 cm^{-1} den Oktaedersorten U(1) bzw. Sb nicht zugehören, während eine Zuordnung als ν_6 der Oktaedersorte U(2) möglich wäre. Dieser würde auch die nahezu konstante Lage der Bande nicht widersprechen, da sowohl die ν_1 als auch die ν_3 und ν_5 der Oktaedersorte U(2) mit x ihre Lage kaum verändern.

Im deutlich strukturierten ν_4-Bereich kann zwischen U- bzw. Sb-Schwingungen unterschieden werden, wenn auch - besonders auf der U-reichen Seite - Kopplungen mit der

nah benachbarten T_2 (Ca) in Betracht zu ziehen sind (s.2.5.1.).

Die ramanaktive ν_5 lässt die unterschiedlichen Oktaedersorten gut erkennen. Die bei dem U-reichsten MK auftretende ν_5 (U(2)) ist wie die entsprechende ν_1-Komponente von sehr geringer Intensität und um ca. 80 cm^{-1} bei höherer Energie gelegen als die ν_5 (Sb), die bis $x \geq 0{,}25$ beobachtet werden kann. Die in Ba_2CaUO_6 zum Triplett aufgespaltene ν_5 (U(1)) tritt bis $x = 0{,}33$ - ebenfalls gut getrennt von den anderen ν_5-Komponenten - als Bande mittlerer Intensität auf; sie wird von zwei Schultern auf der langwelligen Flanke begleitet. Im Sb-reichsten MK $x = 0{,}9$ erscheint die ν_5 (U(1)) als schwache Bande bei 305 cm^{-1}.

Die ramanaktive Gitterschwingung T_1 tritt allein in Ba_2GdSbO_6 als Singulett auf. Bei allen MK und in Ba_2CaUO_6 ist die Entartung vollständig aufgehoben, es ist jeweils ein Triplett zu erkennen.

Die T_2, die höherfrequente der beiden IR-aktiven Gitterschwingungen, erscheint in Ba_2CaUO_6 und Ba_2GdSbO_6 als Singulett. Während sie in der Sb-Verbindung von der ν_4 gut getrennt ist, besteht in Ba_2CaUO_6 nur eine Differenz von 50 cm^{-1}. In den FIR-Spektren der MK lassen sich T_2 (Gd) und T_2 (Ca) getrennt beobachten. Mit x sind charakteristische Verschiebungen zu erkennen. Dies ist verständlich, da die Lage der Frequenzen von der Besetzung der M-Plätze abhängt (s. unter 2.5.2.) und diese sich mit x ändert: in Ba_2GdSbO_6 erscheint die T_2 (Gd) bei 210 cm^{-1}, während sie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ mit 165 cm^{-1} bei deutlich niedrigeren Frequenzen liegt [23]. Im MK mit $x = 0{,}1$ wird die T_2 (Gd) mit 175 cm^{-1} bei sehr ähnlichen Energien beobachtet wie im reinen $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$. Für $x = 0{,}33$ hat sie sich nach 180 cm^{-1} verschoben, während sie im Sb-reichsten MK ($x = 0{,}9$) mit 205 cm^{-1} fast denselben Wert wie in der reinen Sb-Verbindung (210 cm^{-1}) erreicht hat. Für die T_2 (Ca) ist in entsprechender Weise mit x eine Verschiebung nach höheren Frequenzen zu erkennen (s. Tab. 15). In den MK $x = 0{,}1$ und 0,33 sind auf der energiearmen Flanke zwei bzw. eine schwache Schulter beobachtbar (vgl. Abb. 13).

Die ebenfalls IR-aktive Gitterschwingung T_3 erfährt keine Verschiebung; sie wird bei 115 - 120 cm^{-1} beobachtet.

Die Bandenlage der IR-Spektren ist von der thermischen Behandlung unabhängig. Im MK x = 0,25 vergrössert sich die Halbwertsbreite der ν_3 beim langsamen Abkühlen beträchtlich. Für denselben MK zeigt sich im Ramanspektrum keinerlei Temperaturabhängigkeit.

Die Kraftkonstanten und Bindungsgrade werden gemeinsam mit den Daten des Systems $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ unter 4.4.3. besprochen.

4.4.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

Bandenlage, geschätzte Intensitäten und Zuordnung sind in Tabelle 18 (IR-Spektren) sowie in Tabelle 19 (Ramanspektren) angegeben. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände finden sich in Tabelle 20. Die IR-Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 15, die Ramanspektren in Abbildung 16 dargestellt.

Im Bereich der ramanaktiven ν_1 zeigt $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ eine starke Bande bei 750 cm^{-1} und eine schwache bei 640 cm^{-1}. Diese werden zwei verschiedenen UO_6-Oktaedersorten, U(1) und U(2), zugeordnet [41]. Während sich der MK x = 0,1 ebenso verhält, tritt ab x = 0,167 eine weitere Bande hinzu, die eine dritte Sorte von MO_6-Oktaedern, U(3) oder Sb(2) anzeigt. Bis zu x = 0,33 (Ende des homogenen MK-Bereichs auf der U-reichen Seite) werden keine weiteren Veränderungen beobachtet. Im homogenen Sb-reichsten MK x = 0,9 ist die ν_1 (U(2)) nicht mehr sichtbar, dagegen tritt die SbO_6-Oktaederschwingung ν_1 (Sb(1)) auf, die derjenigen der reinen Sb-Verbindung Ba_2GdSbO_6 entspricht.

Eine Entscheidung zwischen einer Zuordnung der ν_1-Komponente bei ca. 730 cm^{-1} (s.o.) zur Oktaedersorte U(3) bzw. Sb(2) ist über die Berechnung der Kraftkonstanten nicht

Tabelle 18 : IR-Spektren der Systeme $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (TT) und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (HT)

Bandenlage [cm^{-1}]

y(HT)		x(TT)						
0,1	0,0[23]	0,1	0,167	0,25	0,33	0,9	1,0	Bandenzuordnung
750sh	750sh	745sh	750sh	745sh	750sh	740sh	740sh	ν_1
705sh			705sh					
665m	665m	660m	665m	665m	665w	680sh	675sh	
	615sh	615sh	610m	615m	620m	630st	635st	ν_3 U(1),(3); Sb(1),(2)
595m	580sh	575sh	590sh	595sh				
		530sh		545sh	555sh	555sh		
505st	495st	505st	510st	505st	500st			
460st	475sh		465st	480st				ν_3 U(2)
		450sh	440sh	450sh	455sh			
390w		390w	390w	395w	400w	405sh		
							395sh	ν_4 (Sb)
320sh		315sh	320sh	325w	335w	345st	350st	
280m	280st	280st	280m	285sh	290sh	285sh		ν_4 (U)
	225sh							

möglich, da unter beiden Annahmen realistische f_{MO}-Werte resultieren (s. Tab. 20). Für die Zuordnung als U(3) spricht einmal das Fehlen der ν_2 (Sb) für $x \leq 0,33$, zum anderen tritt die gleiche ν_1-Frequenz in der y-Phase bereits für $y = 0,1$ mit hoher Intensität auf.

Die ν_2 ist ausser in der reinen Sb-Verbindung nur im Sb-reichsten MK, $x = 0,9$, zu beobachten. Wie im MK $x = 0,9$ des Systems $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (s. 4.4.1.) ist ihre Intensität grösser als die der ν_1.

Tabelle 19 : Ramanspektren aus den Systemen $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

y	0,1 HT	0,0[23] HT	x	0,1 TT	0,167 HT	0,25 TT	0,33 TT	0,9 HT	1,0 HT	Bandenzuordnung
	Bandenlage [cm^{-1}]									
	760st	750st		760st	765st	765st	770st	800m	–	U(1)
	–	–		–	–	–	–	765st	755w	ν_1 Sb(1)
	730m	–		–	725m	725w	730m	740m	–	U(3),Sb(2)
	640w	640w		640w	620w	625w	645w	–	–	U(2)
	–	600vw		610vw	–	–	–	665w	–	ν_3
	–	–		–	–	–	–	575st	570m	ν_2 Sb
	–	520vw		–	525vw	520vw	520vw	–	–	ν_3
	445vw	435w		450w	450w	445vw	455w	–	–	U(2)
	385vw	–		365sh	365sh	360sh	365sh	375m	370w	Sb
	345m	–		345m	350m	345m	350m	–	–	ν_5
	–	340m		–	340m	330m	340m	335w	–	U(1)
	325sh	325sh		320sh	320sh	320w	325m	320w	–	
	–	–		–	290vw	–	–	–	–	ν_4 (U)
	245w	–		–	245vw	245vw	245vw	245w	–	
	190w	–		–	–	190w	200w	220vw	–	T_2 (Gd)
	165w	165w		170w	180w	175w	–	–	–	
	110st	100st		105st	110st	110st	110st	110st	100w	
	95sh	–		–	100sh	100sh	100sh	–	–	T_1
	75m	70m		80m	75m	80m	75m	–	–	

Die asymmetrische Valenzschwingung ν_3 liegt im Bereich von 420 - 665 cm^{-1}. In der reinen Sb-Verbindung, Ba_2GdSbO_6, ist sie eine schlanke Bande bei 635 cm^{-1} mit einer Schulter bei 675 cm^{-1}. Für x = 0,9 tritt eine Schulter bei 555 cm^{-1} hinzu. Im homogenen MK-Gebiet auf der U-reichen Seite ($x \leq 0,33$) gleicht der ν_3-Bereich bereits dem der reinen U-Verbindung $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$: Neben einer breiten, intensiven Schwingung bei 495 cm^{-1} mit Schulter bei 475 cm^{-1} erscheint eine schmalere Bande von etwas geringerer Intensität bei 665 cm^{-1}, der zwei Schultern bei 615 und 58o cm^{-1}

Tabelle 20 : Schwingungsfrequenzen bzw. deren Mittelwerte [cm^{-1}], Kraftkonstanten [mdyn/Å], Bindungsgrade und Abstände [Å] in den Systemen $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

y		ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	ν_5	F_{11}	F_{22}	F_{33}	F_{34}	F_{44}	F_{55}	f_{MO}	$f_{MO/MO}$	$f'_{MO/MO}$	$N_{SIEBERT}$	M-O BADGER-JENSOVSKY
0,1	U(1)	760	-	620	280	340	5,4	-	3,2	0,0	1,2	1,1	3,6	0,4	-	1,8	2,0
	U(3)	730	-	620	280	340	5,0	-	3,2	0,0	1,2	1,1	3,5	0,3	-	1,7	2,1
	Sb(2)	730	-	620	320	385	5,0	-	2,8	-0,1	1,3	1,3	3,2	0,4	-	1,1	2,0
	U(2)	640	-	485	280	445	3,9	-	1,9	0,0	1,2	1,9	2,3	0,3	-	1,3	2,3
0,0[41]	U(1)	750	-	623	253	335	5,30	-	3,21	-0,01	1,00	1,08	3,56	0,35	-	1,77	$2,04_5$
	U(2)	640	-	485	253	435	3,86	-	1,94	-0,01	1,00	1,82	2,26	0,32	-	1,25	$2,26_9$
x																	
0,1	U(1)	760	-	615	280	340	5,4	-	3,1	0,0	1,2	1,1	3,5	0,4	-	1,8	2,0
	U(2)	640	-	500	280	450	3,9	-	2,1	0,0	1,2	2,0	2,4	0,3	-	1,3	2,2
0,167	U(1)	765	-	615	280	340	5,5	-	3,1	0,0	1,2	1,1	3,5	0,4	-	1,8	2,0
	U(3)	725	-	615	280	340	5,0	-	3,1	0,0	1,2	1,1	3,4	0,3	-	1,7	2,1
	Sb(2)	725	-	615	320	365	5,0	-	2,8	-0,1	1,3	1,1	3,1	0,4	-	1,1	2,0
	U(2)	620	-	490	280	450	3,7	-	2,0	0,0	1,2	2,0	2,3	0,3	-	1,2	2,3
0,25	U(1)	765	-	625	285	335	5,5	-	3,2	0,0	1,3	1,1	3,6	0,4	-	1,8	2,0
	U(3)	725	-	625	285	335	5,0	-	3,2	0,0	1,3	1,1	3,5	0,3	-	1,8	2,0
	Sb(2)	725	-	625	325	360	5,0	-	2,9	-0,1	1,1	1,1	3,2	0,4	-	1,1	2,0
	U(2)	625	-	500	285	445	3,7	-	2,1	0,0	1,3	1,9	2,3	0,3	-	1,3	2,3
0,33	U(1)	770	-	625	290	340	5,6	-	3,2	0,0	1,3	1,1	3,6	0,4	-	1,8	2,0
	U(3)	730	-	625	290	340	5,0	-	3,2	0,0	1,3	1,1	3,5	0,3	-	1,8	2,0
	Sb(2)	730	-	625	335	365	5,0	-	2,9	-0,1	1,4	1,1	3,2	0,4	-	1,1	2,0
	U(2)	645	-	500	290	455	3,9	-	2,1	0,0	1,3	2,0	2,4	0,3	-	1,3	2,2
0,9	U(1)	800	-	630	285	325	6,0	-	3,3	0,0	1,3	1,0	3,7	0,5	-	1,8	2,0
	U(3)	740	-	630	285	325	5,2	-	3,3	0,0	1,3	1,0	3,6	0,3	-	1,8	2,0
	Sb(2)	740	575	640	345	375	5,2	3,1	3,0	-0,1	1,5	1,2	3,4	0,3	0,4	1,1	1,9
	Sb(1)	765	575	640	345	375	5,5	3,1	3,0	-0,1	1,5	1,2	3,5	0,4	0,5	1,1	1,9
1,0	Sb(1)	755	570	640	350	370	5,4	3,1	3,0	-0,1	1,5	1,2	3,4	0,4	0,5	1,1	1,9

vorgelagert sind.

Mit nur 310 cm^{-1} ist die Halbwertsbreite der ν_3 des MK x = 0,1 kleiner als die der beiden benachbarten Verbindungen (x = 0,0 : 42o cm^{-1}; x = 0,167 : 355 cm^{-1}). Für diesen MK ergaben die röntgenographischen Untersuchungen eine geringere makroskopische Verzerrung - tetragonale gegenüber trikliner bzw. monokliner Gittersymmetrie -.

Wie auch in anderen Systemen festgestellt, sind die Bandenlagen von abgeschreckten und langsam abgekühlten Präparaten (HT- bzw. TT-Formen) gleich, während die Intensitätsverteilung insbesondere im ν_3-Bereich typische Unterschiede zeigt [15, 16]. Diese werden auch für die U-reichen MK der Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ mit $x \leq 0,33$ beobachtet (s. die IR-Spektren der HT- und TT-Form des MK x = 0,1 in Abb. 15). In den TT-Formen, die sich durch das langsame Absenken der Temperatur im thermischen Gleichgewicht (300°C) befinden, zeigt die für kurze U-O-Abstände typische Bande bei 665 cm^{-1} gegenüber den Nachbarfrequenzen bei 615 und 575 cm^{-1} eine im Vergleich mit den HT-Formen erhöhte Intensität. Das allen TT-Modifikationen mit $x \leq 0,25$ gemeinsame gleichzeitige Auftreten von zusätzlichen Ordnungsreflexen im Röntgendiagramm (s. 4.2.2.) und Intensitätsänderungen im ν_3-Bereich deutet auf das gegenüber den HT-Formen vermehrte Vorkommen einer Oktaedersorte mit transständigen Lücken und der geordneten Verteilung dieser Oktaeder im Kristallgitter hin [22, 23].

Im kurzwelligen Anstieg der ν_3 sind jeweils eine bzw. zwei Schultern zu beobachten, die - unter Durchbrechung des Alternativverbots - der ramanaktiven ν_1 zugeordnet werden. Im Gegensatz zu den HT-Formen zeigen die IR-Spektren der TT-Formen z.T. eine sehr schwache Carbonat-Bande auf der energiereichen Flanke der ν_3 (s. Abb. 15).

Im Bereich der asymmetrischen Deformation ν_4 lassen sich die beiden Komponenten ν_4 (U) und ν_4(Sb) in allen MK getrennt beobachten. Ein Grund dafür ist in dem relativ grossen Frequenzabstand der Banden der reinen Verbindungen ($Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$: 280 cm^{-1}, Schulter bei 225 cm^{-1} bzw. Ba_2GdSbO_6 : 350 cm^{-1}, Schulter bei 395 cm^{-1}) zu sehen,

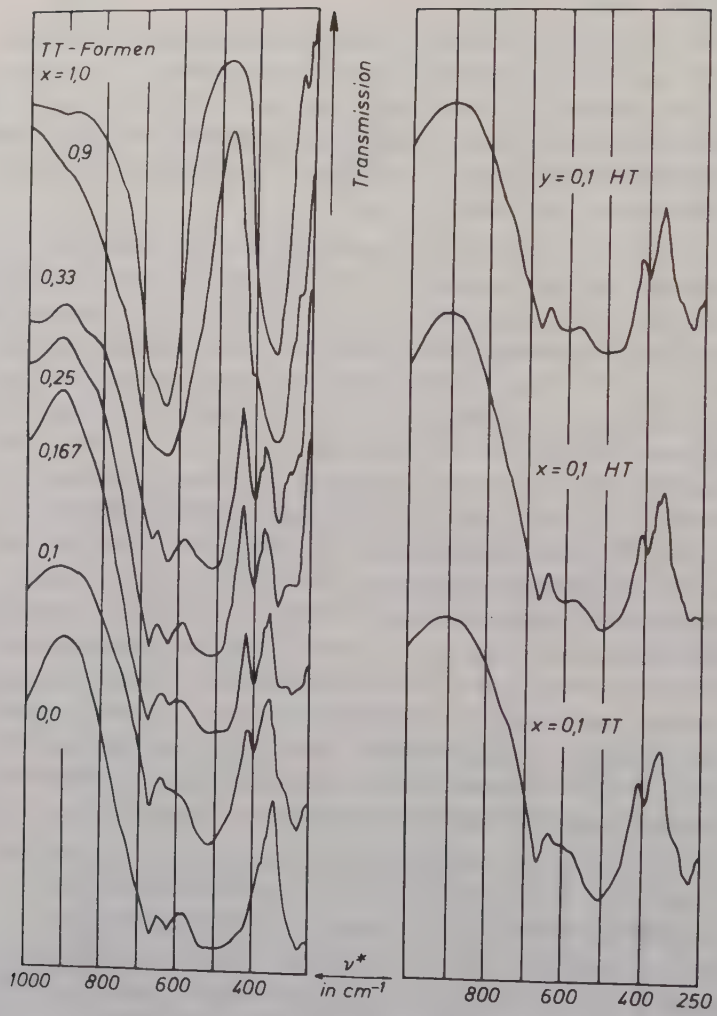

Abbildung 15 : IR-Spektren im System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ sowie von $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y = 0,1)

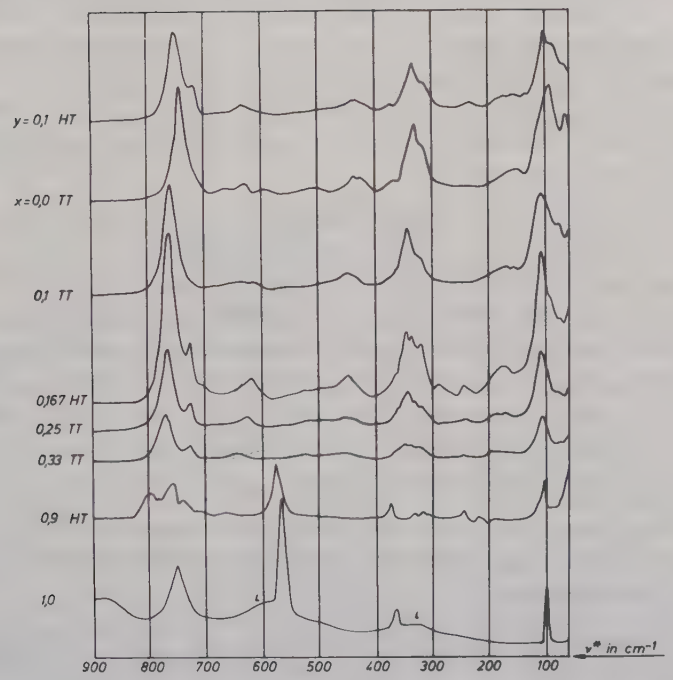

Abbildung 16 : Ramanspektren aus dem System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ sowie von $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (y = 0,1)
(L : Lumineszenz)

ein anderer in der Abhängigkeit der ν_4 (Sb)- bzw. ν_4 (U)-Intensität vom Sb- bzw. U-Gehalt (s. Abb. 15 und Tab. 18). Während die ν_4 (Sb) sowohl im Sb- als auch im U-reichen homogenen MK-Gebiet mit abnehmendem x eine langwellige Verschiebung erfährt, bleibt die ν_4 (U) nahezu lagekonstant.

Zwischen der ν_3 und ν_4 erscheint in allen MK - jedoch nicht in der reinen U- bzw. Sb-Verbindung - eine schwächere Schwingung bei ca. 395 cm^{-1}, die auch im System

$Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ im gleichen Frequenzbereich beobachtet wird. Zwischen x = 0,1 und 0,33 verschiebt sie sich um 10 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen. Die nach [67] berechneten Werte (ν_6) liegen in folgenden Bereichen: U(1) : 200 - 287 cm^{-1}; U(2) : 381 - 423 cm^{-1}; U(3) : 219 - 279 cm^{-1}; Sb(1) : 230 - 297 cm^{-1}; Sb(2) : 241 - 328 cm^{-1}. Die Frage der Zuordnung wurde bereits unter 4.4.1. behandelt.

Ausgehend von den Schwingungen im Bereich der ramanaktiven Deformation ν_5 für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ (ν_5 (U(1)) : Dublett bei 340 und 325 cm^{-1}, ν_5 (U(2) : Bande geringer Intensität bei 435 cm^{-1}) sowie in Ba_2GdSbO_6 (Singulett bei 370 cm^{-1}) lassen sich die Banden der homogenen MK in diesen Frequenzbereich zuordnen (s. Tab. 19). Die ν_5 (Sb) und die ν_5 (U(1)) sind sowohl auf der U- als auch auf der Sb-reichen Seite zu beobachten; die ν_5 (U(2)) dagegen nur bis x = 0,33 .

Die ramanaktive T_1 erscheint für x = 0,9 wie in Ba_2GdSbO_6 als Singulett. Im U-reichen MK-Bereich ist sie zu einem Dublett - wie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ - oder zu einem Triplett aufgespalten.

In den Ramanspektren sind ausser den schon genannten Schwingungen weitere schwache Banden erkennbar, die den IR-aktiven ν_3, ν_4 und T_2 zugeordnet werden (s. Tab. 19) und somit - wie auch die ν_1 im IR-Spektrum - eine Durchbrechung des Alternativverbots anzeigen.

Die Schwingungsspektren des einzigen homogenen MK der y-Phase, y = 0,1 (HT) zeigen einen ähnlichen Verlauf wie für x = 0,1 . Sie unterscheiden sich davon jedoch in zwei Punkten: im ν_1-Bereich erscheint neben den U(1)- und U(2)-Frequenzen schon die der Oktaedersorte U(3) bzw. Sb(2) zugeordnete Schwingung bei 730 cm^{-1}, die in der x-Phase erst für $x \geq 0,167$ auftritt. Im ν_3-Gebiet ist die energieärmste Bande bei 460 cm^{-1} von grosser Intensität, während sie in x = 0,1 nur als schwache Schulter erscheint (s. Abb. 15).

4.4.3. Kraftkonstanten, Bindungsgrade und M-O-Abstände

Eine Reihe von Untersuchungen haben gezeigt, dass aus der Analyse der Schwingungsspektren die Zahl der in einem geordneten Perowskit A_2BMO_6 enthaltenen Oktaedersorten hervorgeht [20, 21, 40, 43].

Ist nur eine Sorte an hochgeladenen M-Ionen vorhanden, so kann durch Substitutionen in den A- und B-Positionen die Grösse und Gestalt der MO_6-Oktaeder verändert werden.

Bei zwei verschiedenen Sorten an M-Ionen, M und M' wurden bisher Fälle untersucht, in denen beide die gleiche Ladung tragen. In diesen Systemen lassen sich bei Substitution von M durch M' ($A_2BM_{1-x}M'_xO_6$) stets die MO_6- und $M'O_6$-Oktaeder nebeneinander beobachten, wobei beide für jedes x bestrebt sind, ihre Kraftkonstanten einander anzugleichen.

Mit den beiden vorliegenden Reihen
$Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$
wurden Systeme gewählt, in denen M- und M'-Ionen unterschiedliche Ladungen tragen. Ausgehend von Ba_2GdSbO_6 wird in der Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ mit steigendem U^{VI}-Gehalt zu Ladungskompensation zweiwertiges Calcium auf den B-Plätzen eingebaut, während im System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ entsprechend die Fehlstellenkonzentration in B ansteigt.

In der MK-Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ werden in Abhängigkeit von x drei Oktaedersorten angetroffen (Tab.17): U(1), U(2) und Sb. Die reine Ca-Verbindung, Ba_2CaUO_6, enthält ausschliesslich U(1)-Oktaeder. Im homogenen MK-Bereich auf der U-reichen Seite ($x \leq 0{,}33$) erhöhen sich die Valenz- und Symmetriekraftkonstanten dieser Oktaedersorte kontinuierlich bis sie für $x = 0{,}33$ die gleichen Werte wie in Ba_2MgUO_6 [21] angenommen haben. Der Bindungsgrad ist gestiegen und der U-O-Abstand hat von $2{,}1_2$ auf $2{,}0_8$ Å abgenommen. Der Einbau des kleineren Sb^V führt folglich zu einer Kontraktion der $U(1)O_6$-Oktaeder. Diese vollzieht sich rascher als bei einer

linearen Änderung der Kraftkonstanten zu erwarten wäre. In diesem Fall dürfte für die Zusammensetzung x = 0,33 die $f_{U(1)O}$ nur 3,14 mdyn/Å betragen.

Neben den UO_6-Oktaedern U(1) tritt bereits für x = 0,1 eine weitere Sorte, U(2), hinzu. Aus der kleineren Intensität der entsprechenden charakteristischen Schwingung ist auf eine deutlich geringere Häufigkeit zu schliessen. Bis zu x = 0,33 nimmt der Anteil dieser zweiten Oktaedersorte zwar zu, bleibt jedoch hinter dem $U(1)O_6$-Gehalt stark zurück. Ein Vergleich der Frequenzen und Kraftkonstanten zeigt, dass die Werte mit den Daten für U(2) in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ praktisch übereinstimmen (vgl. Tab. 17 und 20). Damit ist auf die Nachbarschaft dieser Oktaedersorte in den MK der Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ zu schliessen: der Anteil an Gd^{3+} in der Besetzung der sechs nächsten B-Positionen muss für $U(2)O_6$ hoch sein, während bei $U(1)O_6$ das zweiwertige Calcium vorherrscht. Hierfür sprechen auch die Änderungen der Kraftkonstanten und Bindungsgrade . Wegen der höheren Ladung beansprucht Gd^{3+} die benachbarte O-U-Bindung stärker als Ca^{2+}; für $U(2)O_6$ ist daher der Bindungsgrad kleiner und der O-U-Abstand länger. Das System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ ist somit ein Beispiel dafür, dass bei Substitution von Ca^{2+} durch das höher geladene Gd^{3+} die Bindungsverhältnisse so stark geändert werden, dass zwei Sorten an UO_6-Oktaedern auftreten.

Im Gegensatz zu den UO_6-Oktaedern ist der ionogene Bindungsanteil in den SbO_6-Oktaedern höher (vgl. die Bindungsgrade in Tab. 17). Der Bindungsgrad für O-Sb liegt mit 1,1 nur wenig über dem Wert für eine reine Einfachbindung. Dies ist wegen der fehlenden Möglichkeit zur Ausbildung von π-Bindungen für das d^{10}-konfigurierte Sb^V verständlich. Eine Erniedrigung der B-Ionenladung bei Substitution von Gd^{3+} durch Ca^{2+} kann daher nicht zu einer Verstärkung der O-Sb-Bindung führen. Die Kraftkonstanten und Bindungsgrade sind entsprechend für die reine Sb-Verbindung und den Sb-reichsten MK sehr ähnlich, ein weiterer Ca-Einbau führt zum Zusammenbrechen des Gitters.

Ein vergleichbarer Effekt (s. Tab.20) ist im System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ zu beobachten. Ausgehend von Ba_2GdSbO_6 wäre für die mit wachsendem Urangehalt ansteigende Fehlstellenzahl eine Bindungsverstärkung der einer Fehlstelle benachbarten O-M-Bindungen zu erwarten. Nach den experimentellen Ergebnissen wird jedoch nur der Einbau von kleinen Fehlstellenanteilen toleriert ehe das Gitter zusammenbricht. Die Daten der SbO_6-Oktaeder sind für x = 0,9 und 1,0 wiederum sehr ähnlich.

Auf der U-reichen Seite der Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ liegen ebenso wie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ die beiden UO_6-Oktaedersorten U(1) und U(2) vor. Im Unterschied zum Ca-System gleichen sich in dieser Reihe die Kraftkonstanten der $U(1)O_6$-Oktaeder ($f_{U(1)O} \approx$ 3,6 mdyn/Å) nicht den SbO_6-Oktaedern ($f_{SbO} \approx$ 3,4 mdyn/Å) an, sondern bleiben für $x \leq 0,33$ praktisch unverändert; im einzigen homogenen Sb-reichen MK wird sogar der entgegengesetzte Effekt - ein leichter Anstieg - beobachtet. Das gleiche unterschiedliche Verhalten von Systemen mit Kationenfehlstellen gegenüber solchen mit vollständig besetzten B-Plätzen wird auch in anderen Reihen beobachtet [16, 41] und dürfte daher repräsentativ sein.

Neben den Oktaedern $U(1)O_6$ und $U(2)O_6$ wird auf der U-reichen Seite eine dritte Oktaedersorte angetroffen, bei der es sich vermutlich ebenfalls um UO_6-Oktaeder handelt (s. unter 4.4.2.). Ein Vergleich der unter dieser Annahme berechneten Kraftkonstanten ergibt eine starke Ähnlichkeit mit den Werten von U(1). Für beide Oktaedersorten sollten daher ähnliche Nachbarschaftsverhältnisse herrschen.

4.5. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

4.5.1. Charge Transfer-Übergänge

Wie in 2.6. ausgeführt, ist in den Systemen $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$, $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ neben dem CT $O \rightarrow M^V$ bzw. $O \rightarrow M^{VI}$ mit 5f → 5f-Übergängen im Termsystem des fünfwertigen Urans sowie 4f → 4f-Übergängen des dreiwertigen Gadoliniums (s.3.5.) zu rechnen. Während letztere nicht zu beobachten sind - sie werden vom CT völlig überdeckt - treten erstere in der Mehrzahl der Verbindungen auf. Sie werden in 4.5.2. betrachtet.

Nach 3.5.1. weist Ba_2GdSbO_6 nur eine Bande bei 40 650 cm^{-1} auf, die dem σ-CT $O \rightarrow Sb^V$ zugeordnet wird. In den MK ist diese Absorption allein im Sb-reichsten der Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ mit x = 0,9 als Schulter bei 41 150 cm^{-1} erkennbar. Die beiden, dem CT $O \rightarrow Sb^V$ entsprechenden Absorptionen, sind in Tabelle 21 bzw. 22 nicht verzeichnet.

Im Bereich des CT $O \rightarrow U^{VI}$ sind in den Systemen $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$, $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ jeweils zwei nicht oder weniger gut getrennte Bandengruppen zu erkennen. Die Banden I - VI werden als $\pi(O \rightarrow U^{VI})$- und VII, VII A sowie VIII als $\sigma(O \rightarrow U^{VI})$-Übergänge zugeordnet (s. 2.6.1.). Im π-Bereich können auf der energiearmen Flanke die niederfrequentesten $\pi^K(O \rightarrow U^{VI})$-Absorptionen getrennt beobachtet werden. Es handelt sich um die Banden II (System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$) bzw. I und II (Systeme $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$). Der CT $O \rightarrow U^{VI}$ wird in den folgenden Kapiteln 4.5.1.1. und 4.5.1.2. besprochen.

4.5.1.1. $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

Die Bandenlagen der TT-Formen finden sich in Tab. 21, die Spektren sind ausschnittsweise in Abb. 17 dargestellt. (Auf die Tabellierung der Wendepunkte des UV-Anstiegs und der relativen Bandenintensitäten wurde wegen des in allen MK vorhandenen U^V-Gehalts verzichtet).

Tabelle 21 : Diffuse Reflexionsspektren aus dem System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (TT-Formen)

	Bandenlage [10^3 . cm^{-1}]								
x	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIIA[a]	VIII[a]
0,0[28]	-	18,66sh		20,20sh	21,65	22,37sh	27,42	32,26	37,04
0,10[b]	-	19,16sh	19,92	20,49sh	21,74	22,47sh	27,78	31,25	37,88
0,14[b]	-	19,12sh	19,80sh	20,49sh	21,88	23,52sh	27,62	-	37,59
0,167[b]	-	19,19sh	19,92	20,62sh	21,88	22,47sh	28,01	31,25	37,59
0,25[b]	-	19,23sh	19,88	20,62sh	21,98	22,68sh	28,01	30,58	37,88
0,33[b]	-	19,31sh	19,92sh	20,62sh	22,03	-	28,41	32,26	38,17
0,9	-	19,46sh	20,28sh	-	22,22	22,99sh	29,41	-	36,63

a) Mit anderen Geräten gemessen und in Abb. 17 nicht enthalten. (x = 0,0 : Zeiss PMQ II; x = 0,1 - 0,9 : Beckman Acta M VII)

b) Schwache Bande bei ca. 14 300 cm^{-1}, die dem Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$ von U(V) zugeordnet wird (s. unter 2.6.2.).

sh = Schulter

Im Bereich des π-CT erfahren alle Absorptionen (II - VI) mit x eine kurzwellige Verschiebung, die für II und VI besonders stark ist.

Innerhalb des σ-CT wird für Bande VII ebenfalls eine kurzwellige Verschiebung beobachtet. Die Banden VIIA und VIII zeigen keinen systematischen Gang, was jedoch vermutlich auf die schlechtere Auflösung des Messgeräts in diesem Bereich zurückzuführen ist.

Im homogenen MK-Gebiet auf der U-reichen Seite ($x \leq 0{,}33$) werden mit x signifikante Intensitätsänderungen beobachtet. Die Intensität der Bande II nimmt stark zu; für $x \geq 0{,}1$ ist im energiearmen Bereich eine weitere, ebenfalls intensive Absorption III beobachtbar. Die Verbreiterung des Bereichs der π-Übergänge nach der energiearmen Seite wird vom gleichen Effekt im σ-Gebiet begleitet (s. Abb. 17) die Ursache hierfür kann das Hinzutreten neuer UO_6-Oktaedersorten und/oder eine wachsende Oktaederdeformation sein. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen wird für $x = 0{,}1$ bis 0,33 eine weitere Sorte an UO_6-Oktaedern beobachtet (s. unter 4.4.1.).

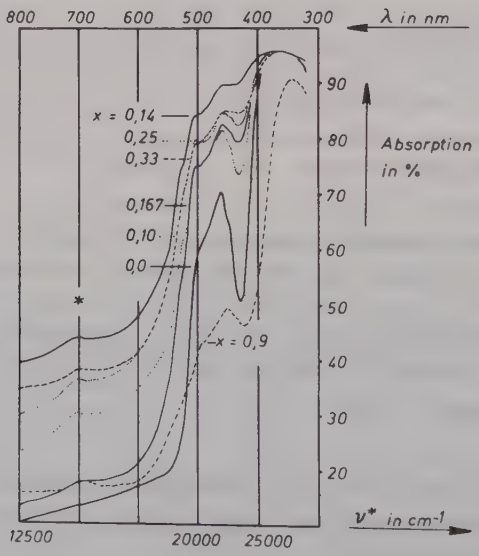

Abbildung 17 : Diffuse Reflexionsspektren aus dem System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (TT-Formen)

* : $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8^*$ von U(V) s. unter 4.5.2.

4.5.1.2. $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

Anders als im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ werden in diesen MK-Reihen die Bandenintensitäten durch den sehr niederen U^V-Gehalt (s. 4.5.2.) praktisch nicht beeinflusst. Sie finden sich daher mit den Bandenlagen in Tabelle 22; die Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 18 dargestellt.

Tabelle 22 : Diffuse Reflexionsspektren aus den Systemen $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ (TT-Formen)

	Bandenlage [10^3 . cm^{-1}]							
y	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII[a]
0,1	18,18sh	19,12	19,61sh	20,16	20,62	22,22sh	27,55	38,61
0[22]	18,18sh	18,87	19,42sh	20,00sh	20,49sh	21,83sh	26,81	37,04
x								
0,1	18,18sh	19,01sh	19,65	20,16	20,62	22,08sh	27,70	38,46
0,167	18,18sh	19,16	19,65	20,20	20,62	22,22sh	27,70	38,46
0,25	18,18sh	19,23sh	19,65sh	20,20	20,62	22,22sh	27,86	38,31
0,33	18,18sh	19,27sh	19,69sh	20,24	20,62sh	22,22	27,93	38,31
0,9	19,08sh	-	-	20,41sh	20,96sh	22,22sh	29,41	36,90

	Bandenintensitäten, bezogen auf Bande VII = 100 %						Wendepunkt im UV-Anstieg [10^3.cm^{-1}]
y	I	II	III	IV	V	VI	
0,1	68	82	81	82	82	86	17,76
0[22]	80	86	84	84	83	86	17,51
x							
0,1	70	82	80	82	82	85	17,70
0,167	65	81	81	84	85	87	17,79
0,25	54	75	76	79	80	83	17,86
0,33	53	74	76	80	81	84	17,92
0,9	27	-	-	35	37	44	17,99

[a] Mit anderen Geräten gemessen und in Abb.18 nicht enthalten.
(x=y=0 : Zeiss PMQ II; x=0,1-0,9 sowie y=0,1:Beckman Acta M VII)
sh = Schulter

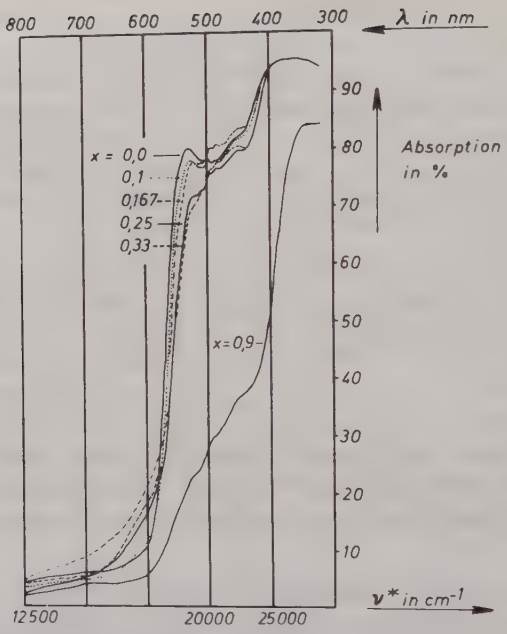

Abbildung 18 : Diffuse Reflexionsspektren aus dem System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (TT-Formen)

Gegenüber der reinen U-Verbindung erfahren die Banden I - VII in den MK mit x = 0,1 - 0,33 (homogener MK-Bereich) bzw. y = 0,1 keine bzw. geringfügige kurzwellige Verschiebungen. Für den einzigen homogen Sb-reichen MK (x = 0,9) ist das Spektrum weniger differenziert (s. Abb. 18); die beobachtbaren Banden I und IV - VII zeigen gegenüber den U-reichen Verbindungen eine deutliche Blauverschiebung. Die Bande VIII weist - vermutlich wegen der grösseren Ungenauigkeit des verwendeten Messgeräts - einen uneinheitlichen Gang auf.

Der Wendepunkt im UV-Anstieg erfährt mit zunehmendem x bzw. y eine kurzwellige Verschiebung.

Die Intensität der Bande I nimmt mit steigendem x schnell, die von Bande II und III langsam ab. Bei den Absorptionen IV, V und VI dagegen ist für x bzw. y ≤ 0,33 nur eine ganz geringe Intensitätsverschiebung festzustellen; der MK x = 0,167 weist bei diesen Absorptionen sogar gleiche bzw. geringfügig höhere Intensität als $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ auf. Im U-armen MK x = 0,9 hat die Intensität aller $O \rightarrow U^{VI}$-Übergänge stark abgenommen.

4.5.2. f → f - Übergänge

Alle HT-Formen der Reihen $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$, $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ sowie $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ enthalten neben U(VI) auch Anteile an fünfwertigem Uran ($5f^1$), wobei der Anteil in den Ca-haltigen MK deutlich grösser ist.

Durch langsames Abkühlen konnte in den Systemen $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$ für x ≤ 0,167 bzw. y = 0,1 eine vollständige Sauerstoffaufnahme erreicht werden und auch für grössere Werte von x bleiben nur geringe Reste an U^V. Im System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ wurde dagegen weniger Sauerstoff aufgenommen. Die MK enthalten nach den analytischen Untersuchungen bis zu 20 % des Urans in fünfwertiger Form (s. Bestimmung des Oxydationsgrades unter 4.1.3.).

In den Reflexionsspektren ist die Gegenwart von U(V) besonders gut im Bereich des $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ -Übergangs zu erkennen (s. 2.6.2. und Abb. 4). Die Bandenlage der $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ - Übergänge ist in Tabelle 23 zusammengestellt.

Wie in vielen anderen U(V)-haltigen Verbindungen [4] liegt dieser Übergang in den MK der Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ bei ca. 7500 cm^{-1}. Er erfährt

Tabelle 23 : Bandenlage [$10^3.cm^{-1}$] der $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ * -Übergänge der U(V)-haltigen Verbindungen (HT-Formen)

$Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$			$Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$
x	I	II	I
0,00	-	6,86	-
0,10	7,34	6,84	7,39
0,14	7,31	6,78	-
0,167	7,35	6,85	7,41
0,25	7,36	6,85	7,42
0,33	7,37	6,83	7,46
0,90	7,55	-	7,55

$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$	
y = 0,1	7,41

mit x eine geringfügige Verschiebung um 160 cm^{-1} nach höheren Wellenzahlen.

In der Ca-Reihe werden im $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ -Bereich zwei Übergänge (I und II) bei etwa 7400 und 6800 cm^{-1} angetroffen (s. Abb. 19 und Tab. 23). Die Absorption I entspricht in ihrer Lage dem Übergang $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ in der Reihe $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$. Mit x wird eine Verschiebung von gleicher Grössenordnung beobachtet (210 cm^{-1}). Im Bereich der Bande II werden für geordnete Perowskite mit U(V) keine Absorptionen angetroffen [4, 5]. Der Übergang liegt jedoch bei gleichen Wellenzahlen wie im Perowskit KUO_3 (6849 cm^{-1}) [68], sodass er ebenso wie dort als $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ zugeordnet werden kann.

Nach dem Termschema für U(V) ($5f^1$) im oktaedrischen Ligandenfeld (s. Abb. 4) ist der $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7^*$ -Übergang einfach. Demnach muss aus dem Vorliegen deutlich getrennter Frequenzen in den Ca-haltigen MK auf U(V) in unterschiedlicher oktaedrischer Umgebung geschlossen werden. Für diese

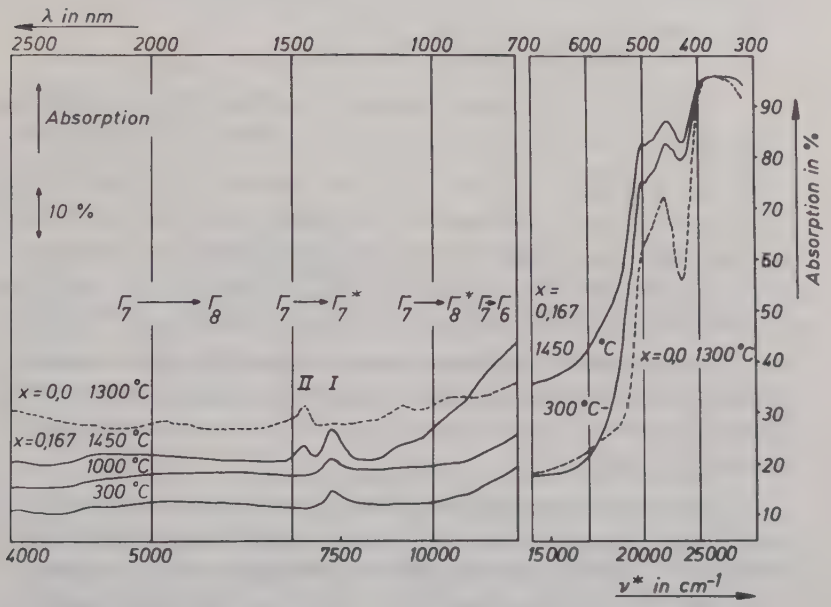

Abbildung 19 : Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ für x = 0,0 und 0,167

Deutung spricht ebenfalls, dass sich das U(V) der Oktaedersorte II in den MK schon oberhalb 1000°C vollständig oxidieren lässt, während das U(V) der Oktaedersorte I auch beim Abkühlen auf 300°C nicht restlos verschwindet (s. Abb. 19).

Wird das U(V) als Indikatorion für die Umgebung aller Uranionen betrachtet, so steht die Gegenwart von zwei verschiedenen UO_6-Oktaedersorten auch im Einklang mit den Ergebnissen der schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 4.4.1.).

Die weiteren Elektronenübergänge im Termsystem von U(V) sind in Abb. 19 ebenfalls bezeichnet; wegen ihrer geringen Intensität wurde auf eine Auswertung verzichtet.

4.6. Diskussion der Ergebnisse

4.6.1. System $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$

Bisher liegen Untersuchungen über MK-Bildung zwischen zwei geordneten Perowskiten vom Typ $A_2^{II}B_{1-x}^{II}B_x'^{II}M^{VI}O_6$ [69, 70], $A_2^{II}B^{II}M_{1-x}^{VI}M_x'^{VI}O_6$ [65, 66, 71] sowie $A_{2-x}^{II}A_x'^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ [72] vor, d.h. es wurden Substitutionen auf den A-, B- und M-Plätzen unter Beibehaltung der Ionenladung vorgenommen. Im vorliegenden System $Ba_2Ca_{1-x}^{II}Gd_x^{III}U_{1-x}^{VI}Sb_x^{V}O_6$ ist die Substitution mit einer Änderung der B-Ionenladung verknüpft.

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, sind Ba_2CaUO_6 und Ba_2GdSbO_6 nicht lückenlos mischbar. Homogene MK bilden sich allein auf der uran- ($x \leq 0{,}33$) bzw. antimonreichen ($x \geq 0{,}9$) Seite.

Ausgehend von Ba_2CaUO_6 bewirkt die Substitution von Ca^{2+} durch das kleinere Gd^{3+} bzw. von U^{6+} durch das kleinere Sb^{5+} zunächst ($x \leq 0{,}14$) die zu erwartende Volumenkontraktion; die Achsenabfolge $c/\sqrt{2} < a < b$ bleibt erhalten (s. Abb. 11 und Tab. 12). Die Einführung von 1/6 Gd^{3+} und entsprechend 1/6 Sb^{5+} pro Formeleinheit ($x = 0{,}167$) führt bei deutlich monokliner Gitterdeformation zu einer sprunghaften Änderung der Gitterkonstanten und der Achsenabfolge $a < c/\sqrt{2} < b$ ($x \geq 0{,}167$). Die monokline Struktur ist bis zu einem Gehalt von 1/3 Gd^{3+} und 1/3 Sb^{5+} stabil ($x = 0{,}33$).

Auf der Sb-reichen Seite ist der MK-Bereich wesentlich enger: nur 10 % des fünfwertigen Antimons lassen sich durch U^{VI} ersetzen.

Eine Erklärung für die beschränkte Mischbarkeit in der Reihe $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ dürfte erst in Verbindung mit der Untersuchung der entsprechenden Reihen mit Nb^{5+} und/oder Ta^{5+} möglich sein. Aus einem Vergleich sollte ablesbar werden, ob Ladungsunterschiede generell zu einem System mit breiter Mischungslücke führen oder ob hierfür die Elektronenkonfiguration von Sb^{5+} (d^{10}) verantwortlich ist.

4.6.2. System $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und $Ba_2Gd_{2/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$

Für beide Systeme liegen Untersuchungen an den analogen Reihen mit Nb^{5+} und Ta^{5+} vor [15, 16]; die Ergebnisse sollen im folgenden verglichen werden:

x-Phase:

Im Nb- und Ta-System wird für die HT-Formen vollständige Mischbarkeit beobachtet. Alle MK kristallisieren kubisch, die Gitterkonstanten nehmen mit x kontinuierlich ab. In der Sb-Reihe zeigen die HT-Formen nur auf der U- und Sb-reichen Seite vollständige Mischbarkeit; mit Ausnahme von $x = 0,9$ besitzen die homogenen MK erniedrigte Gittersymmetrie; die Zelldimensionen ändern sich diskontinuierlich.

Mit Ta^V wird für die TT-Formen ebenfalls lückenlose Mischbarkeit beobachtet, während im Nb-System nur für $x \geq 0,35$ ein homogener Bereich besteht. Im Sb-System stimmen dagegen die Grenzen der MK-Bildung für die HT- und TT-Formen überein.

Auf der U-reichen Seite der Sb-Reihe werden weiterhin Unterschiede in der Gittersymmetrie beobachtet: $x = 0,1$ und 0,167 : kubisch (HT), tetragonal bzw. rhombisch (TT); die Achsenabfolge ist die gleiche wie mit $x = 0,0$: $b < a < c/\sqrt{2}$. Für $x = 0,25$ wird ebenfalls Polymorphie beobachtet; während die TT-Form die Achsenabfolge von $x = 0,167$ beibehält, gilt für die monokline HT-Modifikation $a < c/\sqrt{2} < b$. Diese Achsenabfolge zeigt auch der MK $x = 0,33$, bei dem keine Polymorphie beobachtet wird.

Die TT-Formen des Sb-Systems weisen bis zu $x = 0,25$ die für die reine Uranverbindung charakteristischen Überstrukturreflexe auf. Diese sind nur bei Verdopplung von a, b, c mit h, k, l = u, u, u indizierbar. Modellvorstellungen [23] (s. auch unter 5.6.1.) zeigen, dass diese Reflexe mit einer Fehlstellenordnung in Beziehung zu setzen sind; ein Ordnungseffekt kann jedoch erst dann eintreten, wenn die Felstellenkonzentration mindestens 1/4 □ pro B-Platz beträgt. Diesen Anforderungen genügen die MK mit

$x \leq 0{,}25$; für $x = 0{,}25$ wird die Grenze von 1/4 □ pro B-Platz erreicht. Daher ist verständlich, dass im MK $x = 0{,}33$ (2/9 □ pro B-Platz) die charakteristischen Überstrukturreflexe nicht mehr auftreten.

Diese Gegenüberstellung zeigt, dass sich das Sb-System von den Reihen mit Nb^V und Ta^V stark unterscheidet. Da die fünfwertigen Ionen in ihren Radien (Nb^V und Ta^V : 0,64 Å; Sb^V : 0,60 Å) praktisch übereinstimmen, kann das abweichende Verhalten des Sb-Systems gegenüber den Reihen mit Nb^V bzw. Ta^V allein an der unterschiedlichen Elektronenkonfiguration (Sb^V : d^{10}; Nb^V bzw. Ta^V : d^0) liegen.

y-Phase:

Die y-Phase erstreckt sich für die HT-Formen im Nb-System über einen weiten Bereich: $y \leq 0{,}5$, während das TT-Gebiet auf $y \leq 0{,}1$ beschränkt ist.

In der Ta-Reihe ist nur ein homogener MK darstellbar: die HT-Form mit $y = 0{,}1$. Im Sb-System werden die gleichen Beobachtungen gemacht.

Die Bildung des hypothetischen Endglieds mit $x = 1$ (Stöchiometrie $Ba_2Gd^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^VO_{11/2}\square_{1/2}$) wird in allen drei Reihen nicht beobachtet. Eine mögliche Erklärung kann darin gesehen werden, dass diese Verbindung sowohl Kationen- als auch Anionenfehlstellen enthalten sollte. Bisher sind jedoch nur Beispiele bekannt, in denen entweder Anionenfehlstellen [14, 38, 73] oder Kationenfehlstellen [2-12, 74] (s. hierzu auch unter 5.) vorliegen.

5. Neue Perowskite der Stöchiometrie $A_2^{II}B_{3/4}^{IV}\square_{1/4}M^{V}O_6$, $A_2^{II}B^{IV}M_{4/5}^{V}\square_{1/5}O_6$ und $A_2^{II}B^{III}M_{5/6}^{VI}\square_{1/6}O_6$ mit Fehlstellen im Kationengitter

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, lassen sich von Perowskiten mit vollständig besetzten Gitterplätzen, $A_2^{II}BMO_6$, Strukturen mit Kationenfehlstellen ableiten. Dabei wird die Ladung der B- bzw. M-Ionen stufenweise um eins erhöht und zur Ladungskompensation ein bestimmter Anteil an Fehlstellen eingeführt, wobei für die Ladungssumme von B^{b+} und M^{m+} folgende Bedingung erfüllt sein muss: $((8-m)/b)B^{b+} + M^{m+} = 8$ bzw. $B^{b+} + ((8-b)/m)M^{m+} = 8$.

Im folgenden wird über Versuche zur Darstellung von Perowskiten mit Kationenlücken berichtet, die sich nach den oben angeführten Prinzipien aus den fehlstellenfreien Verbindungen ableiten:

Perowskit mit Kationenfehlstellen	fehlstellenfreier Perowskit
$A_2^{II}B_{3/4}^{IV}\square_{1/4}M^{V}O_6$	$A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$
$A_2^{II}B^{III}M_{5/6}^{VI}\square_{1/6}O_6$	$A_2^{II}B^{IV}M^{IV}O_6$
$A_2^{II}B^{IV}M_{4/5}^{V}\square_{1/5}O_6$	

5.1. Darstellung und Analyse

Zur Darstellung der Präparate fand stets die Trockennitratmethode Verwendung. Die nach der unter 2.1. angegebenen Vorbehandlung ausgeführten weiteren Glühvorgänge sind in Tabelle 24 verzeichnet.

Stöchiometrie $A_2^{II}B_{3/4}^{IV}\square_{1/4}M^{V}O_6$: Darstellungsversuche wurden für A^{II} = Ba, B^{IV} = Zr, Hf, Ce, Pr, Tb und M^{V} = Sb unternommen. Während $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ schon bei 1300°C röntgenographisch einheitlich erhalten werden konnte, zeigten die Aufnahmen der Präparate mit Zr, Hf , Pr und Tb

Tabelle 24 : Darstellung und Analysen

Zusammensetzung	Reaktionszeit in h bei T [°C] 1000	1100	1200	1300	1400	1450	% Sb gef.	ber.
$Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	87	1	1	32	32	205		
$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	90	1	1	48	-	-	20,4	20,38
$Ba_2Pr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	1	15	20	68	15	109		
$Ba_2Tb_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	1	15	20	83	14	104		
$Ba_2Hf_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	1	1	14	3	62	142		
$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$	5	17	4	24	20	18	16,0	16,02
							% U	
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	16	-	7	100	12	28	27,5	27,32
$Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	1	2	18	22	62	125	27,1	26,66

auch nach längerem Tempern bei 1450°C noch geringe Mengen an Verunreinigungen, die nicht zum Verschwinden gebracht werden konnten. Für B^{IV} = Ce, Zr, Hf und Tb sind die Reaktionsprodukte der Zusammensetzung $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ ockerfarben, während das Pr-Präparat gelb ist.

Stöchiometrie $A^{II}_2B^{IV}M^{V}_{4/5}\square_{1/5}O_6$: Zur Darstellung gelangten allein Präparate der Zusammensetzung $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$. Nach den in Tab. 24 angeführten Reaktionsbedingungen konnten einheitliche, zitronengelbe Produkte erhalten werden.

Stöchiometrie $A^{II}_2B^{III}M^{VI}_{5/6}\square_{1/6}O_6$: Es wurden Präparate der Zusammensetzung $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ angesetzt. Unter den Bedingungen der Tab. 24 bildeten sich röntgenographisch einheitliche orange (Gd) bzw. umbrafarbene (Lu) Produkte.

Als HT-Formen werden im folgenden die bei der Maximaltemperatur dem Ofen entnommenen Präparate bezeichnet, als TT-Formen die durch Abkühlen der homogenen Reaktionsprodukte um täglich 100°C - im Fall der beiden Uranverbindungen

sowie bei $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ von 1100°C bis 300°C, bei $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ von 1450°C bis 1000°C - erhaltenen. Das langsame Abkühlen führt jeweils zu einer leichten Farbaufhellung.

Die homogenen Präparate wurden auf ihren Sb- bzw. U-Gehalt analysiert. Die experimentellen Werte stehen mit den berechneten jeweils in befriedigender Übereinstimmung (s. Tab. 24).

5.2. Röntgenographische Untersuchungen

5.2.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$

Der einzige homogene Vertreter dieser Stöchiometrie, $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$, kristallisiert tetragonal und zeigt bereits bei niederen Winkelmarken eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung [74]. Die Beobachtung einer Reihe von Reflexen mit l = u bzw. g und h, k = g, g oder u, u bzw. g, u oder u, g (s.Tab.25) bedeutet, dass die Elementarzelle auch bei pseudokubischer Aufstellung nicht flächenzentriert ist. Weiter treten neben den für eine Kationenordnung auf den Oktaederplätzen charakteristischen Überstrukturlinien mit l = ungerade und h, k = u, g bzw. g, u eine Vielzahl weiterer schwacher Reflexe auf, die nur bei Verdopplung der Gitterkonstanten mit h,k,l = ungerade zu indizieren sind (s. Indizierung in Tab. 25). Die Gitterkonstanten (s. Tab. 26) sind von der thermischen Behandlung unabhängig.

Die gleiche Struktur weist das geringfügig verunreinigte Zr-Präparat auf. Es ist jedoch schlechter kristallisiert; die Zahl der beobachtbaren zusätzlichen Überstrukturreflexe (2a, 2b, 2c : hkl = uuu) ist kleiner - sie werden nur bis $2\Theta = 60^o$ beobachtet. Die normale Überstruktur dagegen tritt etwas deutlicher hervor als in der Cerverbindung. Dies Verhalten steht in Einklang mit den unterschiedlichen Werten für $(\Delta e_o^-)^2$ ($Zr^{IV}_{3/4}/Sb^V$: 361 ; $Ce^{IV}_{3/4}Sb^V$: 30,25). Entsprechend dem kleineren Radius von Zr^{IV} gegenüber Ce^{IV} (0,72 bzw. 0,87 Å [31]) haben die Zelldimensionen

Tabelle 25 : Röntgeninterferenzen von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$

Zählrohraufname mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

tetragonal a = 2x5,97$_7$ Å ; c = 2x8,50$_o$ Å

Int.[a]	2 θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.	hkl[b]	Int.[a]	2 θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.	hkl[b]
4s	11,62	103	104 $\bar{\alpha}$	111	2s	43,99	1403	1403 α_1	203
3s	14,78	165	166 $\bar{\alpha}$	100	3s	44,11	1410	1410 α_2	
2s	18,11	248	249 $\bar{\alpha}$	101	2s	47,03	1592	1593 α_1	155
2s	18,83	268	268 $\bar{\alpha}$	113	2s	47,16	1600	1600 α_2	
2s	23,47	414	415 $\bar{\alpha}$	111	3s	49,35	1743	1746 α_1	119
s	24,08	435	436 $\bar{\alpha}$	311	3s	49,46	175o	1754 α_2	
2s	25,69	494	495 $\bar{\alpha}$	102	3s	52,03	1924	1925 α_1	355
2s	28,27	596	597 $\bar{\alpha}$	115	3s	52,19	1935	1935 α_2	
sst	29,81	662	662 $\bar{\alpha}$	112	m	52,82	1978	1978 α_1	204
sst	29,86	664	665 $\bar{\alpha}$	200	st	52,96	1988	1988 α_2	
2s	31,55	739	740 $\bar{\alpha}$	003				1989 α_1	312
s	32,16	767	768 α_1	331	m	53,11	1999	1999 α_2	
2s	32,24	771	771 α_2		3s	54,06	2065	2068 α_1	223
3s	33,49	830	832 $\bar{\alpha}$	210	2s	54,21	2076	2078 α_2	
4s	35,18	913	914 $\bar{\alpha}$	211				2078 α_1	319
2s	36,73	993	993 α_1	202	3s	54,40	2089	2088 α_2	
2s	36,81	997	998 α_2		2s	54,48	2095	2096 α_1	551,
3s	38,19	1070	1071 α_1	113	3s	54,62	2105	2106 α_2	711
4s	38,31	1077	1076 α_2		2s	56,76	2259	2261 α_1	553,
3s	38,71	1098	1100 α_1	511	3s	56,91	2270	2272 α_2	713
4s	38,83	1105	1106 α_2		2s	58,47	2385	2385 α_1	115
2s	41,64	1263	1261 α_1	335	2s	58,62	2396	2396 α_2	
			1264 α_1	153	2s	58,80	2410	2410 α_1	339
2s	41,73	1269	1267 α_2	335	2s	58,99	2423	2422 α_2	
			1270 α_2	153	2s	59,04	2428	2429 α_1	731
m	42,51	1314	1314 α_1	004	2s	59,20	2440	2441 α_2	
s	42,62	1321	1320 α_2		4s	59,84	2488	2487 α_1	322
st	42,74	1328	1329 α_1	220	5s	59,99	2499	2499 α_2	
m	42,85	1334	1336 α_2						

Fortsetzung Tabelle 25 :

Int.[a]	2 ϑ	$\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	ber.		hkl[b]	Int.[a]	2 ϑ	$\sin^2\vartheta.10^4$ gef.	ber.		hkl[b]
2s	61,16	2588	2589	α_1	555,	2s	75,36	3736	3739	α_1	559,
2s	61,32	2600	2602	α_2	715	3s	75,65	3761	3757	α_2	719
m	61,86	2642	2642	α_1	224	2s	77,50	3918	3918	α_1	915
m	62,06	2657	2655	α_2		2s	77,73	3937	3937	α_2	
			2657	α_1	400	s	78,12	3971	3971	α_1	404
s	62,21	2669	2670	α_2		2s	78,34	3990	3991	α_2	
4s	62,82	2716	2717	α_1	205	2s	79,29	4071	4071	α_1	739
5s	62,97	2728	2730	α_2		2s	79,51	4090	4091	α_2	
4s	64,17	2822	2823	α_1	410	4s	81,38	4251	4250	α_1	935
5s	64,33	2834	2837	α_2		4s	81,63	4272	4270	α_2	
4s	65,41	2919	2921	α_1	375	4s	82,61	4357	4356	α_1	117
4s	65,63	2937	2935	α_2		4s	82,88	4380	4376	α_2	
4s	66,26	2987	2991	$\bar{\alpha}$	402	4s	83,36	4422	4422	α_1	951
4s	67,59	3094	3093	α_1	751	5s	83,58	4441	4444	α_2	
4s	67,74	3106	3108	α_2		3s	84,84	4550	4549	α_1	5.1.13
m	69,99	3289	3288	α_1	116	4s	85,06	4569	4572	α_2	
s	70,19	3306	3304	α_2		3s	85,22	4583	4582	α_1	775
m	70,35	3319	3318	α_1	332				4686	α_1	953
			3321	α_1	420	3s	85,51	4609	4605	α_2	775
s	70,55	3335	3334	α_2	332				4609	α_2	953
			3337	α_2	420	m	85,62	4618	4617	α_1	316
4s	71,31	3398	3396	α_1	403	m	85,84	4637	4640	α_2	
4s	71,50	3414	3414	α_2					4635	α_1	424
			3414	α_1	737	m	85,92	4644	4646	α_1	512
4s	71,68	3428	3431	α_2		s	86,08	4658	4658	α_2	424
3s	73,60	3588	3586	α_1	755	s	86,19	4668	4667	α_2	512
4s	73,81	3606	3604	α_2		2s	86,41	4687	4688	α_1	207
2s	75,08	3713	3714	α_1	315	3s	86,67	4710	4711	α_2	
2s	75,27	3729	3732	α_2							

a) 2s = ss etc.

b) Unterstrichene hkl beziehen sich auf 2a, 2c; nicht unterstrichene auf a, c.

Tabelle 26 : Gitterkonstanten [Å] bzw. Winkel [°]

Zusammensetzung	HT Gitterkonstanten a	b	c	β	TT a	b	c
$Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ i	$2x5,84_7$		$2x8,30_5$			-	
$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ [74]	$2x5,97_7$		$2x8,50_o$		$2x5,97_7$		$2x8,50_o$
$Ba_2Pr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ i	$6,04_9$	$6,05_8$	$8,55_8$	90,13		-	
$Ba_2Tb_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ i	$4,22_2$					-	
$Ba_2Hf_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ i	$4,13_4$					-	
$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$	$8,53_9$				$8,53_1$		
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	$6,19_7$	$6,17_2$	$8,71_4$		$6,19_2$	$6,16_8$	$8,71_1$
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [23]	$6,18_2$	$6,14_8$	$8,70_5$		a)		
$Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	$6,09_3$	$6,11_9$	$8,60_o$		$6,08_o$	$6,10_5$	$8,58_8$
$Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [61]	$6,07_o$	$6,10_8$	$8,61_6$	90,55	wie HT		

i : leicht inhomogen

a) $a = 2x6,16_6$; $b = 2x6,14_8$; $c = 2x8,76_6$;
$\alpha = 90,2$; $\beta = 90,2$; $\gamma = 90,1$ [64]

gegenüber der Cerverbindung abgenommen (s. Tab. 26).

Sowohl das Hf- als auch das Tb-Präparat enthält neben kleinen Mengen an Verunreinigungen als Hauptprodukt eine kubisch kristallisierende Perowskitphase mit $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung. Diese ist bei letzterem bereits bei kleinen Winkelmarken erkennbar. In beiden Fällen werden keine für eine Kationenordnung charakteristischen Überstrukturreflexe beobachtet.

Für die Perowskitphase im Produkt der Stöchiometrie $Ba_2Pr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ wird monokline Gittersymmetrie mit Überstruktur gefunden. Auffällig ist, dass die Zellabmessungen des Pr- und Tb-Präparats innerhalb der Fehlergrenze mit den Werten für Ba_2PrSbO_6 bzw. Ba_2TbSbO_6 übereinstimmen (vgl.

Tab. 2 und Tab. 26). Es muss daher vermutet werden, dass die Perowskitphasen in den hier dargestellten Produkten nicht vier- sondern dreiwertiges Praseodym bzw. Terbium enthalten.

5.2.2. $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Die Gittersymmetrie von HT-$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ ist kubisch, eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung zeigt sich schon bei niederen Winkelmarken. Allein der schwache 111-Reflex (s. Tab. 27) weist auf eine Ordnung der Kationen hin. Beim Abkühlen auf 1000°C (TT-Form) ändert sich die Gittersymmetrie von kubisch flächenzentriert nach kubisch primitiv (s.u.); die Gitterkonstante nimmt von $8{,}53_9$ Å auf $8{,}53_1$ Å geringfügig ab. Neben dem Überstrukturreflex 111 wird sehr schwach die Interferenz 311 sichtbar (s. Tab. 27). Daneben zeigt das Zählrohrdiagramm der TT- gegenüber der HT-Form eine Vielzahl zusätzlicher Reflexe, die sich alle ohne Vergrösserung der Elementarzelle mit gemischten Indizes indizieren lassen (vgl. die Indizierung der HT- und TT-Modifikation in Tab. 27). In der TT-Form ist demnach die Flächenzentrierung verlorengegangen.

Obwohl $(\Delta e_o^-)^2$ für die B^{IV}- und M^V-Ionen in $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ mit 295,84 beträchtlich grösser ist als in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ (30,25), sind die zwei jeweils beobachteten Überstrukturreflexe in beiden Verbindungen von vergleichbarer, sehr geringer Intensität. Es ist daher zu vermuten, dass der Ordnungsgrad von Ce^{IV} und Sb^V auf den Oktaederplätzen in $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ kleiner als in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ ist. Der gegenüber SE^{III} und Sb^V (s. Abschnitt 3.) noch geringere Ladungsunterschied von Ce^{IV} und Sb^V ist für Abweichungen von der geordneten Verteilung verantwortlich zu machen.

Tabelle 27 : Röntgeninterferenzen von $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Zählrohraufnahme mit $Cu_{K\alpha}$-Strahlung

TT-Modifikation a = 8,53$_1$ Å					HT-Modifikation a = 8,53$_9$ Å				
		$\sin^2\vartheta.10^4$					$\sin^2\vartheta.10^4$		
Int.	2 ϑ	gef.	ber.	hkl	Int.	2 ϑ	gef.	ber.	
2s	14,60	162	163	110					
2s	17,98	244	245	111	3s	17,97	244	245	
s	23,29	407	408	210					
2s	25,52	488	490	211					
sst	29,60	653	653	220	sst	29,63	654	652	
s	31,44	734	735	300/221					
2s	33,14	813	817	310					
3s	34,89	899	898	311					
s	36,44	978	978 α_1	222	2s	36,46	979	976 α_1	
2s	36,53	982	983 α_2		2s	36,56	984	981 α_2	
2s	37,99	1059	1062	320					
st	42,37	1306	1304 α_1	400	st	42,34	1304	1302 α_1	
m	42,43	1310	1311 α_2		m	42,45	1311	1308 α_2	
s	43,71	1386	1386 α_1	410/322					
2s	43,82	1392	1393 α_2						
2s	47,62	1630	1633	420	3s	47,61	1629	1630	
2s	48,90	1713	1714	421					
2s	50,12	1794	1796	332					
st	52,52	1958	1956 α_1	422	st	52,47	1954	1953 α_1	
m	52,63	1965	1966 α_2		m	52,62	1965	1962 α_2	
s	53,64	2036	2038 α_1	500/430					
2s	53,82	2048	2048 α_2						
s	58,20	2365	2364 α_1	520/432					
2s	58,34	2376	2376 α_2						
m	61,42	2608	2609 α_1	440	m	61,40	2607	2604 α_1	
s	61,60	2622	2622 α_2		s	61,55	2618	2617 α_2	
2s	62,46	2688	2690 α_1	522/441					
3s	62,62	2701	2703 α_2						
3s	63,54	2772	2772 α_1	530/433					
3s	63,72	2786	2785 α_2						

Fortsetzung Tabelle 27 :

Int.	2 θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.		hkl	Int.	2 θ	$\sin^2\theta.10^4$ gef.	ber.	
3s	65,62	2936	2935	α_1	600/442	4s	65,57	2932	2929	α_1
4s	65,82	2952	2949	α_2		4s	65,77	2948	2944	α_2
m	69,65	3261	3261	α_1	620	m	69,60	3257	3255	α_1
s	69,84	3277	3277	α_2		s	69,78	3272	3271	α_2
2s	70,62	3341	3342	α_1	621/540/443					
3s	70,84	3359	3359	α_2						
2s	74,54	3667	3668	α_1	630/542					
2s	74,77	3687	3687	α_2						
s	77,43	3912	3913	α_1	444	s	77,35	3905	3906	α_1
2s	77,66	3931	3932	α_2		2s	77,57	3924	3925	α_2
2s	78,45	3999	3994	α_1	700/632					
3s	78,69	4019	4014	α_2						
3s	79,33	4074	4076	α_1	710/550/543					
4s	79,53	4091	4096	α_2						
3s	82,17	4319	4321	α_1	720/641					
4s	82,42	4340	4342	α_2						
4s	83,22	4410	4409		721/633/552					
m	8501	4565	4565	α_1	642	m	84,93	4558	4557	α_1
s	8527	4588	4588	α_2		s	85,17	4579	4579	α_2

5.2.3. $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$

Die beiden Vertreter dieser Stöchiometrie - mit B = Gd bzw. Lu - kristallisieren rhombisch. Entsprechend den Ionenradien von Gd^{3+} bzw. Lu^{3+} (0,938 bzw. 0,861 Å [31]) liegen die Zelldimensionen der Gd-Verbindung bei höheren Werten (s. Tab. 26). Beim langsamen Abkühlen erfahren alle Konstanten eine geringe Abnahme, was neben der Ausheilung von Gitterdefekten vermutlich auch auf eine Sauerstoffaufnahme der TT- gegenüber den HT-Formen zurückzuführen ist. Letztere enthalten - wie die Messungen der Elektronenspektren zeigen (s. unter 5.5.) - merkliche Anteile an U^V.

Die Röntgenaufnahmen der abgeschreckten und der langsam abgekühlten Verbindungen zeigen die für eine Kationenordnung charakteristischen Reflexe mit l = ungerade und h, k = u, g bzw. g, u. Für $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ sind diese - entsprechend dem grösseren $(\Delta e_o^-)^2$ bzw. $(f_{Gd}III - 5/6\ f_UVI)^2$ s. unter 2.3. - erwartungsgemäss intensiver als in $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$. Die Zellabmessungen der entsprechenden Perowskite mit Fehlstellen im B-Teilgitter, $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, sind zum Vergleich in Tab. 26 mitaufgeführt.

Wie HT-$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ kristallisiert HT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ rhombisch; letzteres weist jedoch kleinere Zelldimensionen auf. Während sich beim langsamen Abkühlen die Gittersymmetrie von $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ nicht ändert, erniedrigt sich diese bei $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ nach triklin, wobei gleichzeitig neben den für eine Kationenordnung auf den Oktaederplätzen charakteristischen Überstrukturlinien weitere schwache Reflexe auftreten, die nur bei Verdopplung der Zelldimensionen mit h,k,l = ungerade zu indizieren sind. Die Gitterkonstanten a und b liegen für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ - wie in der HT-Form - bei kleineren Werten als die von $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$, während dies für c, das stark angewachsen ist, nicht mehr zutrifft.

Die beiden Lu-Verbindungen, $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, weisen unterschiedliche Gittersymmetrie auf: ersteres kristallisiert rhombisch, letzteres monoklin. Beim Abkühlen ändert sich die jeweilige Symmetrie des Gitters nicht; allein in $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ ist eine mässige Abnahme der Zelldimensionen festzustellen. Während die Werte für a und b von $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ (HT) über denen von $Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ liegen, verhält es sich bei den c-Werten umgekehrt.

5.3. Dichtemessungen

Zum Beweis dafür, dass die hier dargestellten Perowskite - wie bei der Ableitung ihrer Stöchiometrie angenommen wurde - Kationenfehlstellen enthalten, wurden Dichtebestimmungen durchgeführt. In Tabelle 28 sind die gemessenen den berechneten Werten gegenübergestellt. Es wurden zwei Modelle angenommen (s. unter 2.4.):

Modell a mit Lücken im Kationengitter und 2 FE $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ bzw. $Ba_2SE^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ pro EZ bzw. 4 FE $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ pro EZ.

Modell b mit vollständig besetztem Kationengitter und (4/3,75).2 FE $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ pro EZ, (4/3,833).2 FE $Ba_2SE^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ pro EZ sowie (4/3,8).4 FE $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ pro EZ.

Eine Gegenüberstellung der Werte zeigt, dass in allen Fällen eine gute Übereinstimmung zu Modell a besteht. Damit ist die aufgrund der Stöchiometrie postulierte Gegenwart von Gitterfehlstellen bestätigt.

Tabelle 28 : Dichtewerte [g/cm^3]

Zusammensetzung			Dichte gef.	Dichte berechnet a	Dichte berechnet b
$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	[74]		6,36	$6,53_6$	$6,97_1$
$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$		TT	6,40	$6,50_7$	$6,84_9$
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$		HT	7,09	$7,24_8$	$7,56_3$
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$	[23]	HT	6,92	$7,16_7$	$7,81_9$
$Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$		TT	7,71	$7,75_1$	$8,08_8$
$Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$	[61]		7,40	$7,56_9$	$8,25_7$

5.4. Schwingungsspektroskopische Untersuchungen

Bandenlagen, -intensitäten und -zuordnung der homogenen Verbindungen finden sich in Tabelle 29, Kraftkonstanten und M-O-Abstände in Tabelle 30. Die IR- und FIR-Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 20, die Ramanspektren - mit Ausnahme von $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ in Abbildung 21 dargestellt. Wegen der schlechten Qualität der Ramanspektren ist ihre Aussagekraft beschränkt.

Die vier homogenen Verbindungen gehören zur Gruppe 3 (s. 2.5.1.), d.h. sie besitzen verschiedene Sorten an MO_6-Oktaedern. Im ν_1-Bereich sind zwei bzw. drei Komponenten zu erkennen (s. Abb. 21 bzw. Tab. 29). Die entsprechenden Oktaedersorten werden mit fallender Intensität der ν_1 als M (1), M (2) und M (3) bezeichnet (s. Tab. 30).

5.4.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Die Schwingungsspektren der beiden Ce-Verbindungen $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ zeigen untereinander eine Reihe von Gemeinsamkeiten, während sie sich stark von den Spektren der fehlstellenfreien Sb-Verbindungen, $Ba_2B^{III}SbO_6$, unterscheiden. Zum Vergleich wurde in die Abb. 20 das Spektrum von Ba_2GdSbO_6 mit aufgenommen.

ν_1-Bereich: In $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ werden drei Frequenzen praktisch gleicher Lage beobachtet. Gegenüber den Perowskiten $Ba_2B^{III}SbO_6$ ist diese Bandengruppe um ca. 100 cm^{-1} nach kleineren Frequenzen verschoben. Dieser starke Unterschied in der Lage der totalsymmetrischen Valenzschwingung zwischen Perowskiten mit und ohne Kationenfehlstellen scheint für Sb-haltige Verbindungen charakteristisch zu sein. Ein Lagevergleich für die ν_1 in $Ba_2B^{II}M^{VI}O_6$ und $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ mit M^{VI} = W, U [21-23, 28, 41, 61, 75] ergibt dagegen für die Hauptbande praktisch

Tabelle 29 : Schwingungsspektren von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$, $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$, $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$

Bandenlage der TT-Formen [cm^{-1}]

$Ce_{3/4}Sb$		$CeSb_{4/5}$		$GdU_{5/6}$		$LuU_{5/6}$		Besetzung der B- u. M-Plätze	Banden-zuordnung
R	IR	R	IR	R	IR	R	IR		
680sh		685m		750vst	725sh	775vst	765sh		
650st		645st		670w		710vst			ν_1
595w		590w				610vst			
		530sh							Sb(2)
495st		505st							ν_2
470st		465vst							Sb(1)
430m		425st							Sb(3)
	730sh		750sh		665m		680m		Sb(2)
	690st		675st		620m		620st		bzw.
	645m		640m		585st				ν_3 U(1)
					515vst		515vst		
	565vst		560vst						ν_3 Sb(1),(3)
			520sh		455sh		460sh		
					370w		370w		ν_6 U(2) ?
	440st		450vst						ν_4 Sb(2)
			425vst						
	390vst		350vst		295sh				Sb(1)
	360vst		325sh		265vst		260vst		ν_4 bzw.
	330vst		300vst		215sh				U(1),(2)
340st		360m		490sh					
		325st		435m					ν_5
		280sh		335st					
	275w								
	240vst		220sh						T_2
	210w		180vst		160vst		165vst		
	150w								
	120w		115vst		110st		110vst		T_3

Tabelle 30 : Schwingungsfrequenzen bzw. deren Mittelwerte [cm^{-1}], Kraftkonstanten [mdyn/Å], Bindungsgrade N, sowie Abstände [Å]

	$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$			$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$			$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	
	Sb(2)	Sb(1)	Sb(3)	Sb(2)	Sb(1)	Sb(3)	U(1)	U(2)
ν_1	680	650	595	685	645	590	750	670
ν_2	495	470	430	515	465	425	-	-
ν_3	690	565	565	670	555	555	585	455
ν_4	440	360	360	440	325	325	265	265
ν_5	340	340	340	360	325	280	335	435
F_{11}	4,4	4.0	3,3	4,4	3,9	3,3	5,3	4,2
F_{22}	2,3	2,1	1,7	2,5	2,0	1,7	-	-
F_{33}	3,5	2,3	2,3	3,3	2,3	2,3	2,8	1,7
F_{34}	-0,2	-0,1	-0,1	-0,2	-0,1	-0,1	0,0	0,0
F_{44}	2,4	1,6	1,6	2,4	1,3	1,3	1,1	1,1
F_{55}	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	0,67	1,1	1,8
f_{MO}	3,2	2,5	2,3	3,2	2,5	2,2	3,2	2,1
$f_{MO/MO}$	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,4	0,4
$f'_{MO/MO}$	-0,2	0,2	0,0	-0,1	0,2	0,0	-	-
$N_{SIEBERT}$	1,1	0,9	0,8	1,1	0,9	0,8	1,6	1,2
$M\text{-}O_{SBJ}$ a)	2,0	2,1	2,1	2,0	2,1	2,2	2,1	2,3
M-O a/2-(r_O+r_B)		$1,97_4$ b)			$1,99_6$			$2,03_3$ b)

a) $M\text{-}O_{SBJ}$: $M\text{-}O_{SIEBERT\text{-}BADGER\text{-}JENSOVSKY}$

b) $a/2 = 1/2\sqrt[3]{2}\,v$

keine Unterschiede; in den fehlstellenhaltigen Perowskiten tritt allein eine intensitätsschwache, niederfrequente Komponente hinzu. Es ist daran zu denken, die starke Frequenzerniedrigung in den fehlstellenhaltigen Sb-Verbindungen mit der Elektronenkonfiguration des fünfwertigen Antimons in Beziehung zu setzen. Dieses weist im Gegensatz zu den edelgaskonfigurierten Ionen W^{VI} und U^{VI} ein vollständig besetztes d-Niveau (d^{10}) auf. Ein weiterer Vergleich mit Verbindungen des ebenfalls d^{10}-konfigurierten Te^{VI} liegt daher nahe. Neben den Daten einiger Verbindungen des Typs $Ba_2B^{II}Te^{VI}O_6$ [21] sind für fehlstellenhaltige Perowskite allein die Werte von $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ [27, 41] bekannt. Für die intensitätsstärkste ν_1-Komponente in $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ wird gegenüber der ν_1 in den Verbindungen $Ba_2B^{II}Te^{VI}O_6$ ebenfalls eine Verschiebung nach niedrigeren Frequenzen beobachtet. Allerdings ist dieser Effekt mit ca. 40 cm^{-1} deutlich schwächer als bei den oben genannten Sb-Verbindungen.

ν_2-Bereich: Im Ramanspektrum der beiden Ce-Perowskite wird eine intensitätsstarke Bandengruppe beobachtet. Im Gegensatz zu den Spektren der Verbindungen $Ba_2B^{III}SbO_6$ ist diese mehrfach (s. Tab. 29) aufgespalten und ebenso wie die ν_1 gegenüber den fehlstellenfreien Sb^V-Perowskiten stark nach niedrigen Frequenzen verschoben.

ν_3-Bereich: Im IR ist für die beiden Ce-Verbindungen eine breite Bandengruppe mit je einem energiereicheren und energieärmeren Schwerpunkt bei ähnlichen Frequenzen zu erkennen. Die Halbwertsbreite hat gegenüber den fehlstellenfreien Perowskiten $Ba_2B^{III}SbO_6$ um den Faktor 1,5 bis 2 zugenommen - für diese befindet sich der Schwerpunkt der nur leicht strukturierten ν_3 im Zentrum des ν_3-Bereichs der fehlstellenhaltigen Verbindungen (s. Abb. 20). Letztere zeigen damit die gleichen Unterschiede gegenüber den fehlstellenfreien Perowskiten wie die Verbindungsgruppen $Ba_2B^{II}M^{VI}O_6$ und $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$ mit M^{VI} = W, U [21-23, 28, 41, 61, 75]. Am Beispiel von Ba_2CaUO_6 und

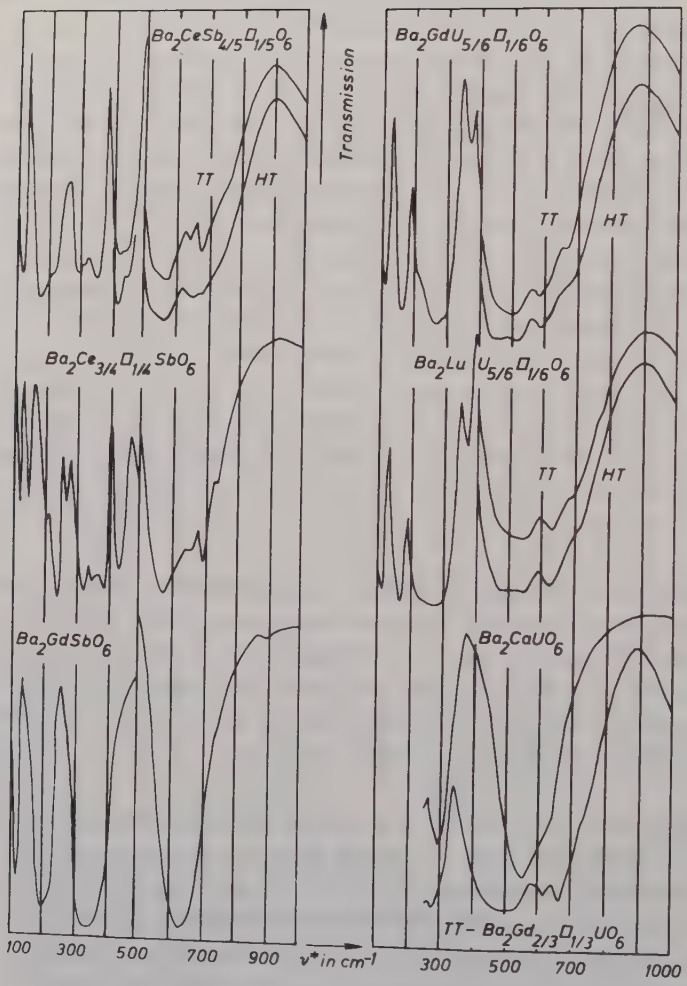

Abbildung 20 : IR- und FIR-Spektren

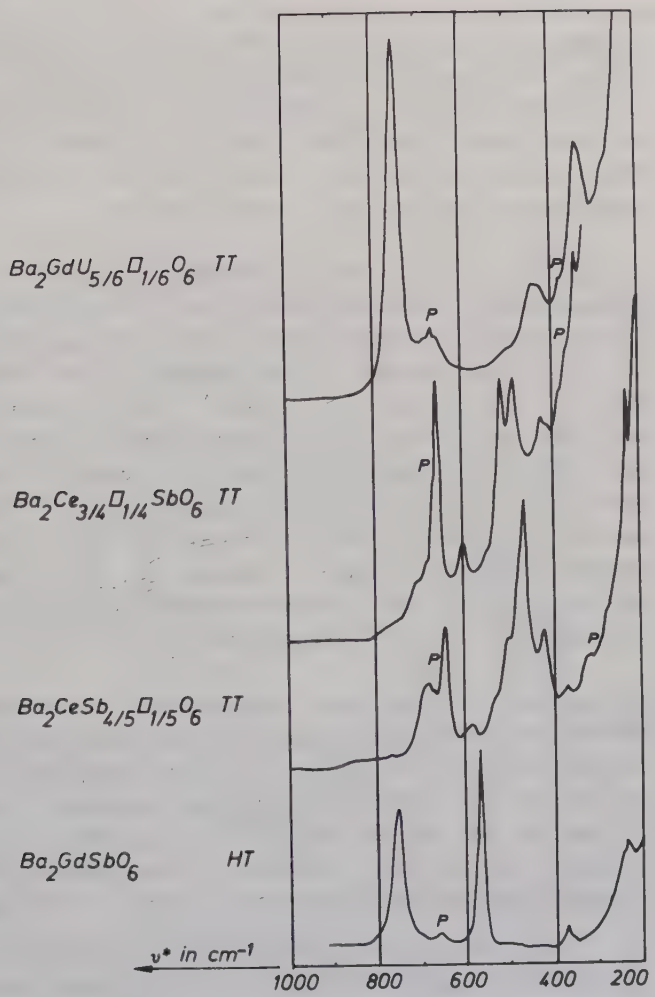

Abbildung 21 : Ramanspektren (P : Plasmalinie)

$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ zeigt Abbildung 20 zum Vergleich einen Ausschnitt aus den IR-Spektren.

ν_4-Bereich: Im Gebiet der asymmetrischen Deformation sind in den Spektren der beiden Ce-haltigen Perowskite - in entsprechender Weise wie im ν_3-Bereich - zwei Bandengruppen ähnlicher Lage zu erkennen, während die Spektren der fehlstellenfreien Verbindungen $Ba_2B^{III}SbO_6$ nur eine Bandengruppe aufweisen (s. Abb. 20 bzw. Abb. 6).

T_2-Bereich: Die Lage der frequenzhöheren IR-aktiven Gitterschwingung ist wesentlich von der Besetzung der B-Plätze abhängig. In den beiden Ce-Verbindungen befindet sich in diesen Positionen das vierwertige Cer. Vergleichsmaterial für die Lage der T_2 (Ce^{IV}) in geordneten Perowskiten liegt nicht vor. Eine Gegenüberstellung ist allein mit der T_2 (B^{III}) in $Ba_2B^{III}SbO_6$ möglich, wobei die B-Ionenladung um eine Einheit erniedrigt ist. Für B^{III} = Pr, Gd bzw. Tb liegt die T_2 (B^{III}) bei ca. 205 cm^{-1}. Im gleichen Frequenzbereich wird auch bei $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ eine intensive Bandengruppe beobachtet, die daher als T_2 (Ce^{IV}) zugeordnet wird.

T_3-Bereich: In allen bisher untersuchten geordneten Perowskiten mit A = Ba befindet sich die wesentlich von der Besetzung dieser Positionen abhängige T_3 bei 100 - 150 cm^{-1} [7, 17, 18, 21, 22, 61]. Für $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ wird im T_3-Bereich ein Dublett bei 120 und 150 cm^{-1}, in $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ ein Singulett bei 115 cm^{-1} beobachtet; diese Banden werden als T_3-Schwingungen zugeordnet.

Die Schwingungsspektren der HT- und TT-Formen der beiden Ce-Verbindungen entsprechen sich in ihrer Bandenlage vollständig. Bei $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ gilt dies auch für den Intensitätsverlauf, während in $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ kleinere Intensitätsunterschiede erkennbar sind. Besonders ausgeprägt ist das beim Übergang HT → TT beobachtete Anwachsen der Frequenzen bei 675 cm^{-1} im Vergleich zu 640 cm^{-1} bzw. bei 450 cm^{-1} gegenüber 425 cm^{-1} (vgl. Abb. 20).

Die Zuordnung der Schwingungsfrequenzen zu den Oktaedersorten Sb (1), Sb (2) und Sb (3) in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ kann der Tabelle 30 entnommen werden.

Die IR-Spektren der leicht inhomogenen Reaktionsprodukte der Stöchiometrie $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ mit B^{IV} = Zr, Hf, Pr und Tb sind in Abbildung 22 dargestellt.

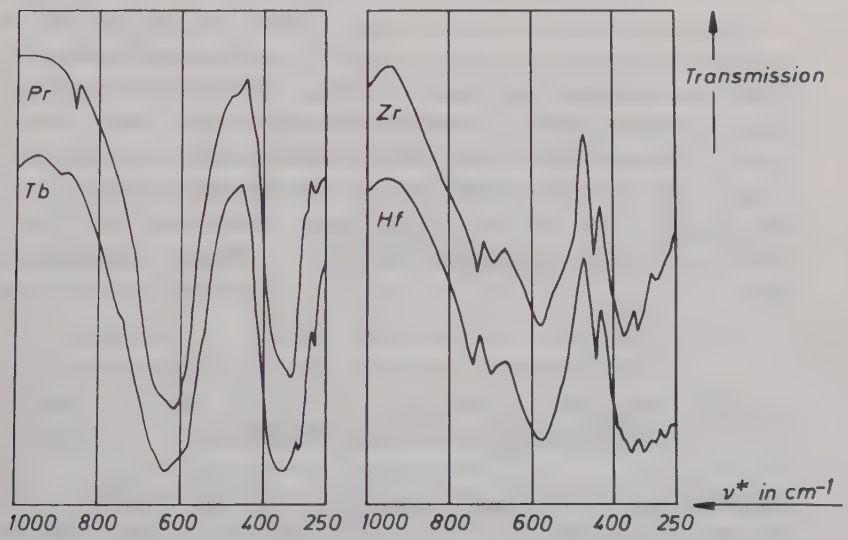

Abbildung 22 : IR-Spektren der inhomogenen Präparate $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$

Ein Vergleich mit den IR-Spektren von Ba_2PrSbO_6 und Ba_2TbSbO_6 (s. Abb. 6) ergibt für das oben genannte Pr- bzw. Tb-haltige Präparat - abgesehen von einer geringen Verbreiterung - nahezu vollständige Übereinstimmung im Absorptionsverlauf. Das Pr-haltige Präparat zeigt weiter

eine deutliche Carbonatbande bei 860 cm^{-1}. Ein wesentliches Merkmal der Spektren ist, dass die in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ beobachtete starke Aufspaltung im ν_3- und ν_4-Bereich in zwei Bandengruppen (vgl. Abb. 20) fehlt. Diese Unterschiede lassen darauf schliessen, dass sich keine Phasen mit vierwertigem Pr bzw. Tb und Fehlstellen im Kationengitter, sondern die in Abschnitt 3. beschriebenen Verbindungen der Stöchiometrie $Ba_2SE^{III}Sb^{V}O_6$ gebildet haben. Dafür sprechen auch die nahezu identischen Gitterkonstanten (vgl. 5.2.1.).

Die IR-Spektren des Zr- bzw. Hf-haltigen Präparates stimmen dagegen in Bandenaufspaltung und Strukturierung mit dem von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ (s. Abb. 20) überein. Von den bandenarmen IR-Spektren der Verbindungen $Ba_2B^{III}SbO_6$ (s. Abb. 6) unterscheiden sie sich deutlich. Somit kann angenommen werden, dass Verbindungen der Stöchiometrie $Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2Hf_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ existieren und - bei Variation der Darstellungsbedingungen - homogen erhältlich sind.

5.4.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$

ν_1-Bereich: In $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ wird in ähnlicher Weise wie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ (s. unter 4.4.2.) eine intensitätsstarke und eine schwache Bande beobachtet. Für $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ erscheint ein intensitätsstarkes Triplett.

ν_3-Bereich: Die beiden U-Verbindungen zeigen eine breite, stark strukturierte Bande im Bereich von 455 - 680 cm^{-1}, deren Halbwertsbreite wesentlich grösser als bei fehlstellenfreien U^{VI}-Perowskiten ist und derjenigen von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ entspricht. Zum Vergleich sind in Abb. 20 die IR-Spektren von Ba_2CaUO_6 und $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ mit aufgenommen. Im Unterschied zum IR-Spektrum von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ist für $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ auf der niederfrequenten Flanke eine intensitätsstarke Schulter bei 455 cm^{-1} zu erkennen.

Gegenüber $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [23] muss die Häufigkeit von UO_6-Oktaedern mit langen U-O-Abständen zugenommen haben. Auf der höherfrequenten Seite (Bereich kurze U-O-Abstände) ergibt sich für $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ im Vergleich zu $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ der umgekehrte Intensitätsverlauf. Insbesondere besitzt die für eine kurze, transständige O-U-O-Gruppierung charakteristische Frequenz bei 665 cm^{-1} [23] in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ eine wesentlich geringere Intensität. Gegenüber $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ sind weiterhin die Unterschiede zwischen HT- und TT-$Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ weniger ausgeprägt: die energiereichste ν_3-Komponente - in den HT-Formen eine Schulter - tritt in den TT-Präparaten als separate Bande mittlerer Intensität auf. Umgekehrt verhält es sich mit der energieärmsten ν_3-Komponente - die Bande (HT) verliert beim langsamen Abkühlen an Intensität und wird zur Schulter (TT).

<u>ν_4-Bereich</u>: Beide U-Verbindungen zeigen eine breite, wenig strukturierte Bande bei ca. 260 cm^{-1}.

Zwischen ν_3- und ν_4-Bereich ist bei 370 cm^{-1} eine Absorption geringer Intensität zu beobachten. Für $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ ergibt eine Abschätzung der ν_6 nach [67] folgende Frequenzbereiche:

U (1) : 242 cm^{-1} bis 282 cm^{-1}
U (2) : 381 cm^{-1} bis 411 cm^{-1} .

Die untere Grenze der für U (2) berechneten ν_6 liegt demnach nur um ca. 10 cm^{-1} über dem beobachteten Wert. Es kann daher nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dieser Schwingung um die - für die Symmetrie O_h inaktive - ν_6 (U(2)) handelt. Ebenfalls möglich ist die Interpretation dieser Bande als ν_3- bzw. ν_4-Komponente oder als - unter Durchbrechung des Alternativverbots im IR auftretende - ν_5. Eine eindeutige Zuordnung erscheint mit den vorliegenden Daten jedoch verfrüht (vgl. hierzu die Beobachtung einer Schwingung bei ähnlichen Frequenzen in den MK $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$ (4.4.1.) sowie $Ba_2Gd_{2/3+x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ (4.4.2.)).

T_2-Bereich: Die T_2 (Gd) bzw. T_2 (Lu) erscheint in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit 160 bzw. 165 cm^{-1} bei praktisch gleichen Frequenzen wie in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ (165 cm^{-1} [23]) bzw. $Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ (165 cm^{-1} [61]).

T_3-Bereich: Die energieärmere Gitterschwingung liegt mit 110 cm^{-1} in dem für A = Ba üblichen Frequenzbereich.

5.4.3. Kraftkonstanten, M-O-Abstände und Bindungsgrade

5.4.3.1. $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Die Valenzkraftkonstanten für die SbO_6-Oktaeder Sb(1), Sb(2) und Sb(3) liegen in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ jeweils bei sehr ähnlichen Werten (s. Tab. 30). Dasselbe gilt für die Bindungsgrade N und die berechneten Sb-O-Abstände. Zum Vergleich sind in der letzten Zeile der Tab. 30 die nach $a/2 - (r_O + r_B)$ aus den Gitterkonstanten ermittelten M-O-Werte angegeben; sie stimmen mit den für Sb(2) berechneten Grössen überein, während die Sb-O-Abstände in den Oktaedersorten Sb(1) und Sb(3) wesentlich länger sind.

Eine Gegenüberstellung der Werte von Ba_2GdSbO_6, das nur eine Sorte an wenig deformierten SbO_6-Oktaedern enthält (s. Tab. 7), zeigt, dass die Daten gut mit denen von Sb(2) in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ übereinstimmen, während für Sb(1) und Sb(3) die Werte f_{SbO} und N wesentlich kleiner, die Sb-O-Abstände (nach SIEBERT-BADGER-JENSOVSKY) dagegen beträchtlich grösser sind. Bei anderen Sb-Perowskiten vom Typ $Ba_2B^{III}SbO_6$ finden sich ebenfalls keine Beispiele, die den Sb(1)- und Sb(3)-Oktaedern entsprechen.

Die Ursache für das Auftreten von SbO_6-Oktaedern mit niedrigen Valenzkraftkonstanten und Bindungsgraden muss daher in der Gegenwart des hochgeladenen Ce^{IV} und/oder

von Gitterfehlstellen liegen:

Befindet sich Ce^{IV} in den einem SbO_6-Oktaeder benachbarten Oktaedermitten, so wird der die beiden Kationen koordinierende Sauerstoff vom vierwertigen Cer stärker beansprucht als bei Gegenwart von dreiwertigen B-Ionen, was eine grössere Schwächung der O-Sb-Bindung zur Folge hat.

Die Untersuchungsergebnisse über den Einfluss von Kationenfehlstellen auf benachbarte O-M-Bindungen zeigen, dass für d^0-konfigurierte M-Ionen eine Erhöhung von f_{MO} und N beobachtet wird [41]. Eine Bindungsverstärkung ist hier durch Ausbildung von zusätzlichen π-Bindungen möglich. Das fünfwertige Antimon mit der Elektronenkonfiguration d^{10} verfügt dagegen nicht über energetisch günstige, zu π-Bindungen geeignete Orbitale: die treibende Kraft zur Bindungsverstärkung fehlt und es stellt sich ein elektrostatisch günstiger O-Sb-Abstand ein.

5.4.3.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$

Die Valenzkraftkonstante f_{UO} und der Bindungsgrad N der Oktaedersorte U(1) liegt in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ oberhalb, der U-O-Abstand unterhalb der entsprechenden Daten des fehlstellenfreien Uran-Perowskits Ba_2CaUO_6 (s.u.), während für U(2) das Gegenteil zutrifft. Die Verbindung $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ steht damit in einem ähnlichen Verhältnis zu Ba_2CaUO_6 wie Verbindungen des Typs $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$. Am Beispiel $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ zeigt dies ein Vergleich der Werte:

		f_{UO}[mdyn/Å]	N	U-$O_{S.B.J.}$[Å]
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	U(1)	3,2	1,6	2,1
	U(2)	2,1	1,2	2,3
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [41]	U(1)	3,56	1,75	$2,03_6$
	U(2)	2,26	1,23	$2,26_1$
Ba_2CaUO_6 [21]	U(1)	3,01	1,55	$2,11_8$

Die Valenzkraftkonstanten f_{UO} und Bindungsgrade N beider UO_6-Oktaedersorten sind in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ niedriger, die U-O-Abstände länger als in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$. Dieser Effekt kann damit erklärt werden, dass in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ der Gehalt an dreiwertigem Gadolinium grösser ist. Dies bewirkt eine stärkere Beanspruchung des sowohl Gd^{III} als auch U^{VI} koordinierenden Sauerstoffs durch Gd^{III} als in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, sodass für die Gd-reichere Verbindung eine grössere Schwächung der U-O-Bindung resultiert.

5.5. Diffuse Reflexionsspektren und Bandenzuordnung

5.5.1. $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Die Lage der Elektronenübergänge findet sich in Tabelle 31, die Spektren sind ausschnittsweise in Abbildung 23 dargestellt.

Im Gegensatz zu den weissen, fehlstellenfreien Perowskiten $Ba_2B^{III}Sb^{V}O_6$ mit B^{III} = Gd, Y, Sc sind die beiden Verbindungen mit Ce^{IV} farbig: ocker ($Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$) und zitronengelb (HT-$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$) bzw. blassgelb (TT-$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$). Entsprechend reicht der CT $O \rightarrow Sb^{V}$ bereits in das sichtbare Gebiet (s. Abb. 23). In den Spektren sind im UV jeweils zwei intensitätsstarke Banden bei vergleichbaren Wellenzahlen wie in den Perowskiten $Ba_2B^{III}SbO_6$ mit

Tabelle 31 : Diffuse Reflexionsspektren

		Bandenlage [10^3 . cm^{-1}]					
$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	HT	23,26sh	25,84	32,52	37,74		
	TT	21,98sh	25,97	33,33	38,46		
$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$	HT	-	-	27,86	38,46		
	TT	-	-	30,03	39,22		
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	TT	17,42sh	19,23sh	20,12sh	21,84sh	25,64	37,04
$Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	TT	17,57sh	18,59sh	19,38sh	20,00sh	25,00	37,04

B^{III} = Sc, Y, In zu erkennen. Die Aufspaltung ist wie dort (s. unter 3.5.) mit dem Vorliegen von verschiedenen Sorten an SbO_6-Oktaedern zu erklären. Diesem Doppelmaximum ist in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ eine energieärmere Bandengruppe vorgelagert, deren Intensität beim Übergang HT → TT abnimmt. Gleichzeitig erfolgt eine geringe Verschiebung der drei energiereicheren Absorptionen nach höheren Wellenzahlen. Auf das Spektrum von $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ ist die thermische Behandlung ebenfalls von Einfluss: beide CT-Banden haben sich in der TT-Modifikation gegenüber der HT-Form nach höheren Energien verschoben.

Eine vollständige Deutung der diffusen Reflexionsspektren erscheint wegen fehlenden Vergleichsmaterials verfrüht.

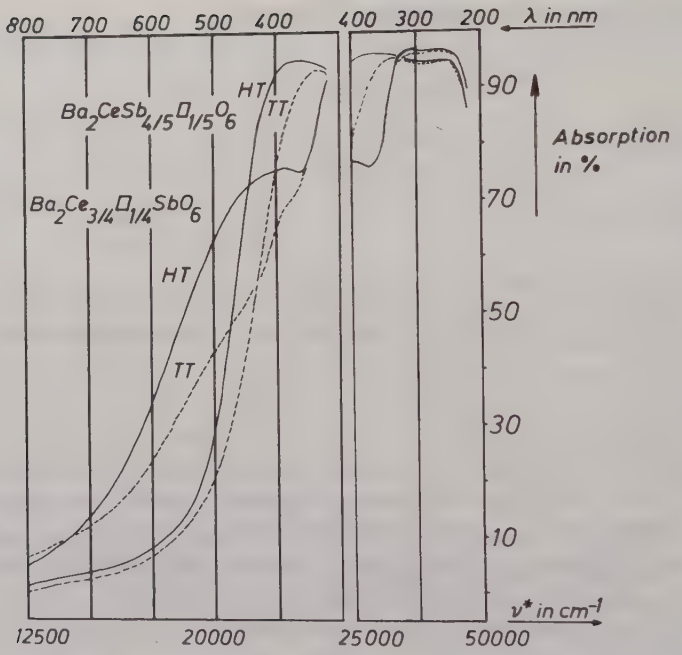

Abbildung 23 : Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

5.5.2. $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit B^{III} = Gd, Lu

Der Absorptionsverlauf (s. Abb. 24) wird in beiden Verbindungen vom CT $O \rightarrow U^{VI}$ bestimmt. Daneben zeigen beide HT-Formen sowie die TT-Form des Lu-Präparats die 5f → 5f-Übergänge im Termsystem von U^V bei oktaedrischer Sauerstoffumgebung (s. unter 2.6.2.). In TT-$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ ist der U^V-Gehalt nahezu vollständig verschwunden, während in der entsprechenden TT-Form mit dem kleineren Lutetium noch

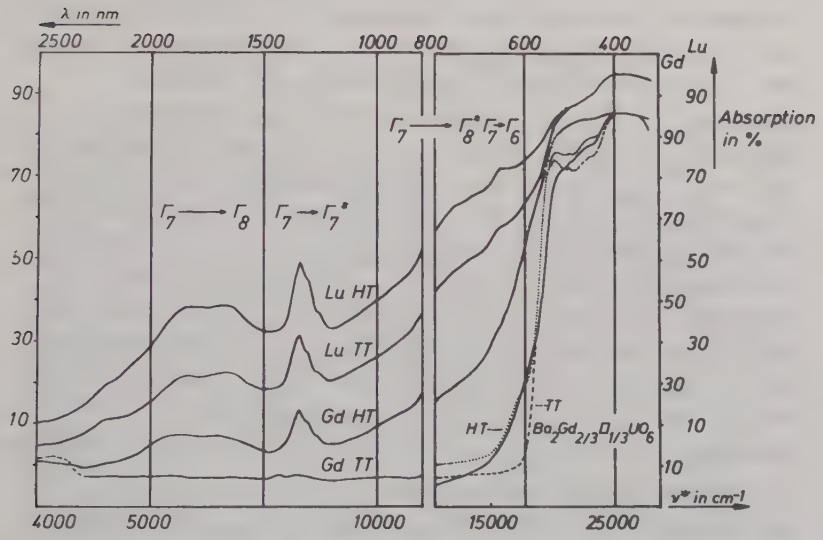

Abbildung 24 : Diffuse Reflexionsspektren von $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit B^{III} = Gd, Lu sowie von $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$

grössere U^V-Anteile vorhanden sind. Danach gilt auch hier, was schon an anderen Systemen beobachtet wurde: die Sauerstoffaufnahme ist umso schwerer herbeizuführen, je kleiner die B-Ionen sind [4, 61]. Die U^V-Spektren sind wegen ihrer kleinen Aufspaltung im $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_8$ -Bereich bemerkenswert, da hieran eine nur geringe Deformation der U^VO_6-Oktaeder abzulesen ist (s. dazu Abb. 4).

Zur Auswertung gelangten allein die diffusen Reflexionsspektren der TT-Formen. Die Bandenlage ist in Tab. 31 verzeichnet. Im Absorptionsverlauf sind zwei Bandengruppen zu erkennen. Diese lassen sich nach 2.6.1. als σ - CT $O \rightarrow U^{VI}$ (Banden grosser Intensität bei Frequenzen

$\geq$ 25 000 cm^{-1}) und π - CT $O \rightarrow U^{VI}$ (schmalere Banden von geringerer Intensität bei Frequenzen < 25 000 cm^{-1}) zuordnen (vgl. MO-Diagramm in Abb. 2). Im Gegensatz zum Spektrum von fehlstellenfreien U^{VI}-Perowskiten mit regulären (Ba_2MgUO_6 [71]) oder nahezu regulären UO_6-Oktaedern (Ba_2CaUO_6, s. unter 4.5.1.1.) zeigt der Absorptionsverlauf von $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ eine starke Oktaederverzerrung an. Dieses Resultat steht in Übereinstimmung mit den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 5.4.2.). Die Perowskite vom Typ $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ stehen damit im gleichen Verhältnis zu den fehlstellenfreien Verbindungen wie Perowskite des Typs $Ba_2B^{III}_{2/3}\square_{1/3}UO_6$. Ebenso wie dort sind im Spektrum auf der energiearmen Seite des π - CT bei ca. 17 500 - 19 000 cm^{-1} die niederfrequenten π^K ($O \rightarrow U^{VI}$)-Übergänge zu erkennen (vgl. dazu das MO-Diagramm in Abb. 3).

Ein Vergleich des praktisch U(V)-freien TT-$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit HT- bzw. TT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ergibt jedoch einige auffallende Unterschiede: der energieärmste Übergang - in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ eine Schulter bei 17 420 cm^{-1} - tritt in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ nur in der HT-Modifikation auf (s. Abb. 23). Die zweite Absorption von $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ im π^K-Bereich ist von geringerer Intensität als die entsprechende Bandengruppe in TT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und gegenüber dieser um ca. 360 cm^{-1} kurzwellig verschoben. Im höherfrequenten π-Gebiet ist bei nahezu gleicher Lage der Absorptionen der Intensitätsverlauf umgekehrt. Weiterhin ist der σ - CT von $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ gegenüber dem von TT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ins langwellige Gebiet verbreitert und gleicht damit dem σ - CT der entsprechenden HT-Form.

5.6. Diskussion der Ergebnisse

5.6.1. $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$

Nach den Dichtemessungen (5.3.) und den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (5.4.) enthalten die beiden röntgenographisch einheitlichen Ce-Verbindungen, $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ Lücken im Kationengitter. Hierfür spricht auch ein Vergleich der Zellvolumina mit denjenigen in fehlstellenfreien Perowskiten Ba_2BMO_6. In Tabelle 32 sind einige Daten für Verbindungen mit einem B-Ionenradius vergleichbarer Grösse zusammengestellt. Eine Gegenüberstellung der Werte zeigt, dass die Gegenwart von Kationenfehlstellen stets - auch für die beiden hier interessierenden Ce-Verbindungen - zu einer Volumendilatation gegenüber den entsprechenden fehlstellenfreien Perowskiten führt. Ein gleichartiger Effekt ist auch in der Vergrösserung der Metall-Sauerstoff-Polyeder bei Zunahme der Fehlstellenkonzentration in einer Reihe von Lithium-Aluminium-Silikaten [31] zu sehen.

Unter 5.1. wurde auch über Darstellungsversuche von Verbindungen des Typs $Ba_2B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ mit B^{IV} = Zr, Hf, Pr, Tb berichtet. Die Präparate enthielten als Hauptprodukt eine Perowskitphase neben wenigen sehr schwachen Reflexen von Verunreinigungen. Nach den schwingungsspektroskopischen Untersuchungen (s. unter 5.4.1.) hat sich für B^{IV} = Zr, Hf eine der Ce-Verbindung, $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$, entsprechende Perowskitphase gebildet. Dagegen sollte es sich bei den Verbindungen in den Pr- und Tb-Präparaten um Perowskite der Zusammensetzung $Ba_2B^{III}Sb^{V}O_6$ handeln. Hierfür spricht auch die Übereinstimmung der Gitterkonstanten von Ba_2PrSbO_6 und Ba_2TbSbO_6 mit denen der Perowskitphasen in den inhomogenen Pr- bzw. Tb-Präparaten (vgl. Tab. 2 und Tab. 26).

Die Zellvolumina der Perowskitphasen in den Präparaten mit B^{IV} = Zr bzw. Hf stehen dagegen im gleichen Verhältnis zu dem von Ba_2ScSbO_6 wie dasjenige von $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ zu dem von Ba_2YSbO_6: es ist eine

Tabelle 32 : Zellvolumina [$Å^3$] einiger Verbindungen mit bzw. ohne Fehlstellen

		Lit.	Gittersym.	V(bezogen auf N=4)	Ionenradien für KZ 6 nach SHANNON [31]
Ba_2YSbO_6			kub.	594,82	Y^{3+} : 0,900
$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$		[74]	tetr.	607,32	Ce^{4+}: 0,87
$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$	HT		kub.	622,62	
	TT		kub.	620,87	
Ba_2ScSbO_6			kub.	551,37	Sc^{3+}: 0,745
$Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	a)		tetr.	567,85	Zr^{4+}: 0,72
$Ba_2Hf_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$	a)		kub.	565,20	Hf^{4+}: 0,71
Ba_2CaUO_6		[28]	rhomb.	651,90	Ca^{2+}: 1,00
Ba_2CdUO_6		[72]	rhomb.	638,82	Cd^{2+}: 0,95
$Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	TT		rhomb.	665,39	Gd^{3+}: 0,938
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$	HT	[23]	rhomb.	661,70	
	TT	[64]	trikl.	664,61	
$Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$	TT		rhomb.	637,55	Lu^{3+}: 0,861
$Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$		[61]	mon.	638,89	
Ba_2CaWO_6		[27]	kub.	590,59	
$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}WO_6$		[8]	kub.	598,65	
(K-Form)					

a) leicht inhomogen

Volumendilatation zu verzeichnen (s. Tab. 32). Danach sollte die Reindarstellung von $Ba_2Zr_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ und $Ba_2Hf_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ möglich sein.

In $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ werden neben den für eine 1 : 1 Kationenordnung charakteristischen Überstrukturreflexen weitere Interferenzen beobachtet, die sich allein bei Verdopplung der Gitterkonstanten mit h,k,l = u,u,u indizieren lassen. Gleichartige zusätzliche Überstrukturreflexe werden z.B. in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und $Ba_2Y_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [64] gefunden. In MK-Reihen $Ba_2B^{II}_{1-x}B^{III}_{2/3x}\square_{1/3x}UO_6$ mit B^{II} = Ca, Sr und B^{III} = Gd, Y [22,23] konnte gezeigt werden, dass diese weiteren Reflexe das erste Mal für x = 3/4, d.h. für 1/4 □/B-Platz auftreten. Unter [23] wurde für Verbindungen der Stöchiometrie $A_2B_{3/4}\square_{1/4}MO_6$ ein Modell für eine geordnete Fehlstellenverteilung vorgeschlagen. Nachdem für $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ sowohl die gleiche Elementarzelle als auch vergleichbare spektroskopische Eigenschaften gefunden werden, ist bei dieser Verbindung das gleiche Modell zu diskutieren.

Für $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ existiert neben einer kubisch flächenzentrierten HT-Form eine kubisch primitive TT-Modifikation. Die bei letzterer auftretenden zusätzlichen Reflexe lassen sich bei praktisch gleicher Gitterkonstante mit h,k,l von gemischten Indizes indizieren. Es treten also keine entsprechenden Interferenzen wie in $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$ auf, die eine Vergrösserung der Zelle bedingen und eine geordnete Verteilung der Fehlstellen nahelegen (s.o.). Nachdem in $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ weniger Kationenlücken enthalten sind (1/5 □/Formeleinheit), ist in dieser Verbindung - falls überhaupt - auch eine andersartige Ordnung der Kationenfehlstellen zu erwarten.

5.6.2. $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ und $Ba_2LuU_{5/6}\square_{1/6}O_6$

Die beiden Uranverbindungen enthalten nach den Dichtemessungen (s. 5.3.), den schwingungsspektroskopischen (s. 5.4.) und den elektronenspektroskopischen (s. 5.5.2.) Untersuchungen Kationenfehlstellen. Sie zeigen damit eine Verwandtschaft zu den entsprechenden Uran-Perowskiten $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ und $Ba_2Lu_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, welche jedoch eine höhere Lückenkonzentration aufweisen. Entsprechend dem unterschiedlichen Fehlstellenanteil ist Gittersymmetrie und/oder Zellgrösse verschieden (s. Tab. 26). Die Zellvolumina (bezogen auf 4 Formeleinheiten) beider Verbindungstypen sind sich jedoch sehr ähnlich (s. Tab. 32) und liegen wie unter 5.6.1. beschrieben über den Werten entsprechender fehlstellenfreier Verbindungen.

Die spektroskopischen Untersuchungen lassen charakteristische Unterschiede der beiden Perowskitvarianten besonders gut erkennen: im Bereich der IR-aktiven ν_3 ist für $Ba_2B^{III}U_{5/6}\square_{1/6}O_6$ eine andere und zudem wesentlich weniger temperaturabhängige Intensitätsverteilung (HT $\leftrightarrow$ TT) als für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ festzustellen. Die Elektronenspektren zeigen beträchtliche Unterschiede hinsichtlich des Auftretens, der Lage und insbesonders der Intensität der verschiedenen Bandengruppen. Für das Verständnis dieser Effekte sind Konzentration und Verteilung der Fehlstellen von entscheidender Bedeutung: In $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ bleiben weniger Oktaederpositionen unbesetzt als in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$, daher existieren mehr lange und weniger kurze U-O-Abstände. Deren unterschiedliche Konzentration ist an den IR-Spektren direkt ablesbar (vgl. 5.4.2.). Ein Vergleich der TT-Reflexionsspektren führt zum selben Resultat : die π^K-Übergänge treten in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ mit geringerer, die energiereicheren π-Übergänge mit grösserer Intensität auf als in $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$. Daneben fehlen in $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ - wegen zu geringer Fehlstellenkonzentration - die für $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ typischen, gekoppelten Änderungen beim

Übergang von der HT- zur TT-Form: die höhere Ordnung der TT-Modifikation und die damit verbundene Verachtfachung der Elementarzelle, die starke Zunahme der für gestauchte Oktaeder typischen IR-Frequenz gegenüber der für Oktaeder mit cis-ständigen Fehlstellen, das Verschwinden der langwelligen Vorbande im Reflexionsspektrum [23]. Die Verwandtschaft zu TT-$Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ ist daher für $Ba_2GdU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ weniger ausgeprägt als zur entsprechenden HT-Form.

5.6.3. Systematik von Perowskiten mit Kationenfehlstellen

Mit der Synthese der neuen fehlstellenhaltigen Perowskite vom Typ $A_2^{II}B_{3/4}^{IV}\square_{1/4}M^{V}O_6$, $A_2^{II}B^{IV}M_{4/5}^{V}\square_{1/5}O_6$ und $A_2^{II}B^{III}M_{5/6}^{VI}\square_{1/6}O_6$ konnte eine Systematik aufgestellt werden. Die folgende Tabelle gibt eine Zusammenfassung der bisher bekannten Verbindungen ausgehend von den fehlstellenfreien Prototypen $A_2^{II}B^{IV}M^{IV}O_6$, $A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$, $A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$ und $A_2^{II}B^{I}M^{VII}O_6$.

Subst. in M ↓ / Substitution in B →	$A_2^{II}B^{IV}M^{IV}O_6$	$A_2^{II}B^{III}M^{V}O_6$	$A_2^{II}B^{II}M^{VI}O_6$	$A_2^{II}B^{I}M^{VII}O_6$
		$A_2^{II}B^{IV}_{3/4}\square_{1/4}M^{V}O_6$	$A_2^{II}B^{III}_{2/3}\square_{1/3}M^{VI}O_6$	$A_2^{II}B^{II}_{1/2}\square_{1/2}M^{VII}O_6$
		$Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}M^{V}O_6$ diese Arbeit [74]	$Ba_2B_{2/3}\square_{1/3}UO_6$ [4,9]	$A_2^{II}B_{1/2}\square_{1/2}ReO_6$ [11]
			$Ba_2B_{2/3}\square_{1/3}WO_6$ [6-8]	
			$Ba_2B_{2/3}\square_{1/3}TeO_6$ [27]	
		$A_2^{II}B^{V}_{3/5}\square_{2/5}M^{V}O_6$		$A_2^{II}B^{III}_{1/3}\square_{2/3}M^{VII}O_6$
		$Ba_5Ta_4\square O_{15}$-Typ [2]		$Ba_2B_{1/3}\square_{2/3}ReO_6$ [12]
	$A_2^{II}B^{IV}M_{4/5}^{V}\square_{1/5}O_6$	$A_2^{II}B^{III}M_{5/6}^{VI}\square_{1/6}O_6$		
	$Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$ diese Arbeit	$Ba_2SEU_{5/6}\square_{1/6}O_6$ diese Arbeit		

6. Experimenteller Anhang

6.1. Ausgangsverbindungen

Als Ausgangsprodukte dienten folgende Verbindungen: die bei etwa 800°C zur Gewichtskonstanz geglühten Oxide Sc_2O_3, Y_2O_3, CeO_2, Gd_2O_3 und Lu_2O_3 (jeweils 99,9 %, Firma Rasmus & Co.); Pr_2O_3 und Tb_2O_3, die durch Reduktion von $PrO_{1,x}$ bzw. $TbO_{1,x}$ (99,9 %, Firma Rasmus & Co.) im Wasserstoffstrom bei 750°C erhalten wurden; Ga_2O_3 (99,99 %, Firma Fluka); In_2O_3 (99,999 %, Firma Riedel de Haen); ZrO_2 und HfO_2 (99,9 %, Firma Ventron), beide bei etwa 800°C vorgeglüht; $CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $Ba(NO_3)_2$, Fe_2O_3, Sb_2O_3 und $UO_2(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ (jeweils zur Analyse, Firma Merck).

Aus einer heissen, wässrigen Lösung von Uranylnitrat wurde mit verdünntem Ammoniak gelbes "Ammoniumdiuranat" ausgefällt. Nach sofortigem Absaugen und mehrmaligem Auswaschen mit heissem Wasser wurde der Niederschlag bei 110°C getrocknet und anschliessend fein zerrieben. Darauf folgte die Zersetzung an der Luft bei 750°C zu moosgrünem U_3O_8.

Weiterhin fand metallisches Niob bzw. Tantal (LAB, Firma Merck) Verwendung. Durch 40-stündiges Glühen an der Luft bei 670°C wurden die beiden Elemente in die weissen Oxide Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5 überführt.

Als Tiegelmaterial diente Korund A1 23 der Firma Degussa.

6.2. Analysen

6.2.1. Antimonbestimmungen

Etwa 150 bis 200 mg - bei MK bis 250 mg - der Sb-haltigen Verbindung wurden in 20 ml konzentrierter HCl und 5 ml 30 %igem H_2O_2 unter Erwärmen gelöst und nach Verkochen des H_2O_2 mit H_2O, das zur Vermeidung der Hydrolyse des Sb(V) etwas HCl enthielt, auf 200 ml verdünnt. Anschliessendes Einleiten von H_2S (20 Minuten) führte zur Bildung eines flockigen, orangefarbenen Niederschlags von Sb_2S_3. Nach dem Absaugen durch einen Glasfiltertiegel G 4 und Waschen mit essigsäurehaltigem H_2S-Wasser wurde der Niederschlag anschliessend in 30 ml konzentrierter HCl gelöst, das H_2S verkocht, mit H_2O auf 150 ml verdünnt und das Sb(III) mit n/10 $KBrO_3$-Lösung bei ca. 50°C gegen Methylrot als Indikator titriert [76]. Dieser wird am Endpunkt der Titration durch das sich dann bildlich freie Brom zerstört. 1 ml n/10 $KBrO_3$ entspricht 6,0875 mg Sb.

6.2.2. Niob- bzw. Tantalbestimmungen [77]

Etwa 250 mg der fein pulverisierten Probe wurden in einem Platintiegel mit 8 - 10 g Kaliumpyrosulfat bei 400 - 500°C aufgeschlossen, dann solange bei dieser Temperatur belassen, bis der Rückstand zu kristallisieren begann. Die abgekühlte Schmelze wurde im Gemisch von 30 ml gesättigter Oxalsäurelösung, 10 ml konzentrierter HCl und 100ml H_2O unter Erwärmen z.Teil gelöst. Nach dem Filtrieren wurde der Rückstand mit verdünnter Oxalsäurelösung, der einige Tropfen HCl zugesetzt waren, gewaschen, das Filtrat mit 60 - 70 ml gesättigter NH_4Cl-Lösung, 0,5 g Weinsäure und 25 ml 10 %iger Titriplex III-Lösung versetzt und auf 400 ml verdünnt. Der pH-Wert wurde mit NH_3 gegen Methylrot auf pH 5 - 6 eingestellt, die Lösung zum Sieden gebracht und mit 50 ml 10 %iger Tannin-Lösung versetzt, deren pH ebenfalls auf 5 - 6 eingestellt war. Nach 30-minütiger Absetzzeit wurde

der Niederschlag abfiltriert, mit einer Lösung, die 5 g Tannin und 100 ml gesättigtes NH_4Cl im Liter enthält, gewaschen, getrocknet und im Platintiegel bei 900°C bis zur Gewichtsbeständigkeit geglüht.
Wägungsform: Nb_2O_5 bzw. Ta_2O_5.
Stöchiometrischer Faktor: 0,6990 bzw. 0,8190.

6.2.3. Uranbestimmungen

Ca. 100 - 150 mg der U-haltigen Verbindung wurden in 30 ml konzentrierter HCl und 5 ml 30 %igem H_2O_2 unter Erwärmen gelöst und nach Verkochen des H_2O_2 mit H_2O auf 150 ml verdünnt.

Zur Bestimmung des Urans [78] wurde die Lösung mit Ammoniak gegen Methylrot neutralisiert, mit 1 ml Eisessig/5g Ammoniumacetat gepuffert, aufgekocht und zur Komplexierung der Seltenerdionen mit 10 ml 0,1n Titriplex III-Lösung versetzt. Die Fällung des Urans erfolgte in der Siedehitze durch Zugabe von 7 ml einer 4 %igen, alkoholischen Oxinlösung. Nach Versetzen mit 7 ml einer 1n-NH_3-Lösung, ca. 15-stündigem Stehen, Absaugen durch einen Glasfiltertiegel G 4 und Auswaschen des Uranoxinats mit wenig destilliertem Wasser wurde der Niederschlag 2 - 4 Stunden bei 120°C getrocknet und anschliessend ausgewogen.
Wägungsform: $UO_2(C_9H_6NO)_2 \cdot C_9H_7NO$.
Stöchiometrischer Faktor: 0,33839.

Zur Bestimmung des Urans in Sb-armen MK diente - nach Verkochen des H_2S - das Filtrat der Sb_2S_3-Fällung.

6.2.4. Bestimmung des Oxydationsgrades

Ca. 75 mg Substanz wurden mit einem Überschuss an 0,1n Cer(IV)-sulfatlösung versetzt und unter Rühren mehrere Tage lang erhitzt, bis die Reaktion

$$U^{5+} + Ce^{4+} \longrightarrow U^{6+} + Ce^{3+}$$

vollständig abgelaufen war. Dabei fielen schwerlösliche Sulfate aus. Das überschüssige Ce(IV) wurde mit einer 0,1n Fe(II)-sulfatlösung gegen Ferroin zurücktitriert.

6.3. Röntgenographische Messungen

Die Aufnahme der Röntgenspektren erfolgte mit selbstregistrierenden Zählrohrgoniometern der Firmen Philips und Siemens. Die mitgezeichneten Winkelmarken ermöglichten die Ausmessung der Interferenzen die in Bezug auf den 220-Reflex eines Goldpräparates mit $2\,\theta = 64{,}58^{\circ}$ korrigiert wurden. Als Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung wurde $\bar{\lambda} = 1{,}5418$ Å eingesetzt, sobald bei höheren Beugungswinkeln eine $\alpha_1\alpha_2$-Aufspaltung erkennbar war $\lambda_{\alpha_1} = 1{,}5405$ Å und $\lambda_{\alpha_2} = 1{,}5443$ Å [79]. Die Gitterkonstanten wurden in der Weise verfeinert, dass die berechneten $\sin^2\theta$-Werte mit den bei höheren Beugungswinkeln gefundenen optimal übereinstimmten.

Die Sammlung der Intensitätsdaten geschah mit kleiner Registriergeschwindigkeit ($1/8^{\circ}$/min) bei grossem Papiervorschub (5 mm/min). Das Aufkleben des Pulvers mit Uhu auf einen Objektträger ergab für kleine Winkel zu geringe Intensitäten, während beim Eintragen des Pulvers in die Vertiefung eines Kunststoffplättchens eine solche Intensitätsschädigung nicht beobachtet wurde. Daher fand diese Art der Präparation des Pulvers Verwendung. Um gut auswertbare Reflexintensitäten zu erhalten wurde die Verstärkung so gewählt, dass die zweitgrösste Interferenz

gerade noch eine vollständige Registrierung erfuhr. Der intensivste Reflex wurde in einer zusätzlichen Röntgenaufnahme bei geringerer Verstärkung erfasst und somit seine Intensität über weitere mitregistrierte Linien bestimmt.

6.4. Intensitätsberechnungen

Die Intensitäten der einzelnen Interferenzen wurden durch Ausschneiden und Wiegen bestimmt und die Summe der Intensitäten auf 1000 normiert. Die Berechnungen erfolgten unter Verwendung eines Programms von JEITSCHKO und PARTHE [80] im Zentrum für Datenverarbeitung der Universität Tübingen. Anstelle der einzelnen Atomformfaktoren wurden die Konstanten einer Näherungsgleichung [81] eingesetzt.

6.5. Dichtebestimmungen

Die Dichte wurde pyknometrisch bei 22,2°C bestimmt. Als Benetzungsflüssigkeit diente n-Oktan. Die genaue Temperatureinstellung erfolgte in einem Thermostaten. Gemessen wurde:

m_{Sub} = eingewogene Substanzmenge in g

m_{ges} = Gewicht von Substanz und Oktan in g

V_{ges} = Volumen von Substanz und Oktan in cm^3

Die Dichte des Oktans, d_{okt}, war bekannt. Nach der Formel

$$d_{Sub} = \frac{m_{Sub}}{V_{ges} - \frac{m_{ges} - m_{Sub}}{d_{okt}}} \quad [g/cm^3]$$

liess sich dann die Dichte errechnen. Die röntgenographische Dichte wurde nach folgender Formel aus den Gitterkonstanten berechnet:

$$d_{rö} = \frac{MG \cdot n}{V \cdot N_L} \quad [g/cm^3]$$

wobei MG = Molekulargewicht
n = Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle
V = Volumen der Elementarzelle
N_L = Loschmidtsche Zahl

6.6. IR-spektroskopische Messungen

Die Aufnahme der IR-Spektren geschah nach der KBr-Methode mit dem Beckman Spektrographen IR 20 A im Wellenzahlenbereich von 4000 - 250 cm^{-1}. Zur Bereitung der KBr-Tablette wurden ca. 5 - 10 mg der Probe mit 200 - 300 mg KBr verrieben und unter ca. 8 Tonnen Druck zu einer Tablette gepresst. Die IR-Spektren erwiesen sich als von der Probenzubereitung unabhängig. Wenn nicht anders berichtet, war die Präparation (HT-, TT-Formen, bzw. mehrmalige Darstellung eines Präparates) ebenfalls ohne Einfluss auf die IR-Spektren.

6.7. FIR-spektroskopische Messungen [a)]

Die FIR-Spektren wurden mit dem IR-Fourier-Spektrometer IFS 114c der Firma Bruker im Bereich von 650 - 100 cm^{-1} aufgenommen (Polyäthylen-Presslinge).

---

a) Herrn G.Farag danke ich für die Aufnahme sowohl der FIR-Spektren, als auch eines Teils der Ramanspektren.

6.8. Ramanspektroskopische Messungen

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte an verschiedenen Geräten:

a) Coderg PH 1, Messung in Glaskapillaren,
   Anregung mit einem Argon-Laser (λ = 514,5 nm):
   Verbindungen des Typs $A_2B^{III}M^{V}O_6$ mit Ausnahme von Ba_2GdNbO_6 und Ba_2GdTaO_6;
   Anregung mit einem Krypton-Laser (λ = 647,1 nm):
   $Ba_2Ce_{3/4}\square_{1/4}SbO_6$, $Ba_2CeSb_{4/5}\square_{1/5}O_6$, $Ba_2SEU_{5/6}\square_{1/6}O_6$;

b) Spex Ramalog 5, in Verbindung mit einem Krypton-Laser (λ = 647,1 nm):
   (MK $Ba_2Ca_{1-x}Gd_xU_{1-x}Sb_xO_6$), Messung in Glaskapillaren;

c) nicht handelsübliches Gerät des MPI Stuttgart in Verbindung mit einem Krypton-Laser (λ = 647,1 nm):
   (MK $Ba_2Gd_{2/3+x/3}\square_{1/3-x/3}U_{1-x}Sb_xO_6$ und
   $Ba_2Gd_{2/3}\square_{1/3}U_{1-y}Sb_yO_{6-y/2}$),
   Streuung an einer ca. 1 mm starken, auf einen Objektträger gepressten Substanzschicht.

Für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der Ramanspektren danke ich den Herren Dr. G.Winterling und Dr. T.P.Martin, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart und Dr. M.Schmidt, Institut für Physikalische Biochemie der Universität Frankfurt.

6.9. Reflexionsspektroskopische Messungen

Die Reflexionsspektren der Verbindungen $A_2B^{III}M^{V}O_6$ wurden mit dem selbstregistrierenden Spektralphotometer Acta M VII der Firma Beckman in Verbindung mit dem Reflexionsansatz No. 198 849 im Bereich 45 450 - 14 300 cm^{-1} aufgenommen. Die Aufzeichnung aller anderen Spektren erfolgte von 4000 - 30 770 cm^{-1} mit dem selbstregistrierenden Zeiss-Spektralphotometer DMR 21 mit dem Reflexionsansatz ZR 21, im Bereich von 30 770 - 45 450 cm^{-1} mit dem Zeiss-Spektralphotometer PMQ II in Verbindung mit dem Reflexionsansatz RA 2. Die Absorption ist in Prozent angegeben. Die Bandenlage ist nach der Beziehung $\nu^* = 1/\lambda$ in Wellenzahlen tabelliert.

Als Standard diente im kurzwelligen Bereich ($\nu^* \geq$ 12 500 cm^{-1}) $BaSO_4$, im langwelligen Gebiet ($\nu^* \leq$ 12 500 cm^{-1}) sublimierter Schwefel.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

[1] J.B.Goodenough u. J.M.Longo, Landolt-Börnstein, Neue Serie Gruppe III, Band 4a, S. 126 (1970)

[2] F.Galasso u. L.Katz, Acta Crystallogr. 14, 647 (1961)

[3] J.-P.Fayolle u. B.Raveau, C.R.Acad.Sci.Ser. C 279, 521 (1971)

[4] S.Kemmler-Sack u. I.Wall, Z.anorg.allg.Chem. 388, 4 (1972)

[5] S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 402, 232 (1973)

[6] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 407, 181 (1974)

[7] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 424, 211 (1976)

[8] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 425, 175 (1976)

[9] G.Rauser u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 429, 181 (1977)

[10] W.Wischert, H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. im Druck

[11] J.M.Longo, L.Katz u. R.Ward, Inorg.Chem. 4, 235 (1965)

[12] S.Kemmler-Sack u. I.Jooss, Z.anorg.allg.Chem. 439, 232 (1978)

[13] E.R.Wölfel, Theorie und Praxis der Röntgenstrukturanalyse, Friedr.Vieweg u. Sohn, Braunschweig 1975, S. 97

[14] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Crystallogr. B 32, 1083 (1976)

[15] G.Rauser u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 431, 239 (1977)

[16] G.Rauser u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 439, 237 1978)

[17] A.Lentz, Z.anorg.allg.Chem. 392, 218 (1972)

[18] A.Lentz, Z.anorg.allg.Chem. 402, 153 (1973)

[19] A.F.Corsmit, H.E.Hoefdraad u. G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. 34, 3401 (1972)

[20] G.Blasse u. A.F.Corsmit, J.Solid State Chem. 6, 513 (1973)

[21] A.Fadini, I.Jooss, S.Kemmler-Sack, G.Rauser, H.-J.Rother, E.Schillinger, H.-J.Schittenhelm u. U.Treiber, Z.anorg.allg.Chem. 439, 35 (1978)

[22] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 39 (1976)

[23] S.Kemmler-Sack, I.Seemann u. H.-J.Schittenhelm, Z.anorg.allg.Chem.422,115 (1976

[24] A.Fadini, Molekülkraftkonstanten. Zur Theorie und Berechnung der Konstanten der potentiellen Energie der Moleküle. Dr. D.Steinkopff-Verlag,Darmstadt 1976

[25] A.Fadini, Z.Naturforsch. 21a, 426 (1966)

[26] A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 436, 210 (1977)

[27] H.-J.Schittenhelm, Dissertation, Tübingen 1976

[28] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 411, 61 (1975)

[29] F.Galasso u. W.Darby, J.Phys.Chem. 66, 131 (1962)

[30] F.S.Galasso, G.K.Layden u. D.E.Flinchbaugh, J.Chem.Phys. 44, 2703 (1966)

[31] R.D.Shannon, Acta Crystallogr. A 32, 751 (1976)

[32] V.S.Filipev u. G.E.Fesenko, Kristallografiya 10, 626 (1965) [Soviet Physics-Crystallography 10, 532 (1966)]

[33] A.W.Sleight, J.Longo u. R.Ward, Inorg.Chem. 1, 245 (1962)

[34] A.W.Sleight u. R.Ward, Inorg.Chem. 3, 292 (1964)

[35] G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. 27, 993 (1965)

[36] L.H.Brixner, J.Inorg.Nucl.Chem. 15, 352 (1960)

[37] V.S.Filipev u. E.G.Fesenko, Kristallografiya 6, 770 (1961) [Soviet Physics-Crystallography 6, 616 (1961)]

[38] F.Galasso, L.Katz u. R.Ward, J.Am.Chem.Soc. 81, 820 (1959)

[39] A.W.Sleight, Thesis.Dissertation Abstracts 24, (1964) 64-3565, U.Connecticut 1963

[40] H.-J.Rother, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg.Chem. 436, 213 (1977)
[41] H.-J.Schittenhelm, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg.Chem. im Druck
[42] K.C.Bleijenberg u. G.Blasse, J.Solid State Chem. 17, 71 (1976)
[43] G.Blasse u. A.F.Corsmit, J.Solid State Chem. 10, 39 (1974)
[44] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Crystallogr.B 30, 1705 (1974)
[45] P.Köhl u. D.Reinen, Z.anorg.allg.Chem. 433, 81 (1977)
[46] J.Shannon u. L.Katz, Acta Crystallogr. B 26, 102 (1970)
[47] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Crystallogr. B 30,816 (1974)
[48] A.J.Jacobson, B.M.Collins u. B.E.F.Fender, Acta Crystallogr. B 32,1083 (1976)
[49] L.Katz u. H.D.Megaw, Acta Crystallogr. 22, 639 (1967)
[50] A.C.Sakowski-Cowley, K.Łukaszewicz u. H.D.Megaw, Acta Crystallogr. B 25, 851 (1969)
[51] G.Blasse, G.P.M.van den Heuvel, H. de Jager u. M.A.van Os, J.Inorg.Nucl.Chem. 39, 1339 (1977)
[52] G.Patrat, M.Brunel u. F de Bergevin, J.Phys.Chem.Solids 37, 285 (1976)
[53] A.M.Glazer, Acta Crystallogr. B 28, 3384 (1972)
[54] A.M.Glazer, Acta Crystallogr. A 31, 756 (1975)
[55] J.-C.Grenet, P.Poix u. A.Michel, Ann.Chim. 6, 83 (1971)
[56] R.S.Roth u. S.J.Schneider, J.Res.Nat.Bur.Stand. 64 A, 309 (1960)
[57] E.A.Aitken, S.F.Bartram u. E.F.Juenke, Inorg.Chem. 3, 949 (1964)
[58] S.F.Bartram, Inorg.Chem. 5, 749 (1966)
[59] W.Rüdorff, H.Erfurth u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 354, 273 (1967)
[60] S.Kemmler-Sack u. I.Jooss, Z.anorg.allg.Chem. 429, 185 (1977)
[61] S.Kemmler-Sack u. I.Jooss, Z.anorg.allg.Chem. 431, 153 (1977)
[62] W.Rüdorff u. F.Pfitzer, Z.Naturforsch. 9b, 568 (1954)
[63] A.W.Sleight u. R.Ward, Inorg.Chem. [Washington] 1, 790 (1962)
[64] S.Kemmler-Sack u. I.Jooss, Z.anorg.allg.Chem. 440, 203 (1978)
[65] S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg.Chem. 436, 207 (1977)
[66] U.Treiber, S.Kemmler-Sack u. A.Fadini, Z.anorg.allg.Chem. 437, 203 (1977)
[67] A.Fadini u. S.Kemmler-Sack, Spectrochim. Acta A, im Druck
[68] S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 363, 295 (1968)
[69] G.Blasse, J.Inorg.Nucl.Chem. 37, 1347 (1975)
[70] H.J.Rother, unveröffentliche Versuche
[71] S.Kemmler-Sack u. I.Seemann, Z.anorg.allg.Chem. 424, 229 (1976)
[72] H.J.Rother u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 429, 198 (1977)
[73] L.H.Brixner, J.Amer.Chem.Soc. 80, 3214 (1958)
[74] G.Rauser u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 439, 255 (1978)
[75] H.-J.Schittenhelm u. S.Kemmler-Sack, Z.anorg.allg.Chem. 431, 144 (1977)
[76] G.Jander, K.F.Jahr u. H.Knoll, Massanalyse, 12.Auflage, S.91, Sammlung Göschen, Band 221/221a, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969
[77] L.Erdey, Theorie und Praxis der gravimetrischen Analyse, Band II, S.527, Akadémiae Kiadó Budapest, 1964
[78] loc. cit. [77], S.583
[79] F.W.Küster, A.Thiel u. K.Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, 100.Auflage, S.201, Walter de Gruyter & Co., Berlin 1969
[80] W.Jeitschko u. E.Parthé, Fortran IV Program for the Intensity Calculation on Powder Patterns,University of Pennsylvania, Philadelphia 1966
[81] F.H.Moore, Acta Crystallogr. 16, 1169 (1963)

P R O G R A M M A N H A N G

Programm zur Berechnung der Symmetriekraftkonstanten F_{11} bis F_{66} für XY_6 - Oktaeder (O_h) (Programmkarte 1) in Verbindung mit Berechnung von F_{33}, F_{34} und F_{44} nach dem Verfahren der nächsten Lösung (Programmkarte 2 und 3)

Von A. Fadini

Rechner: Texas Instruments SR 52

Eingabe der Programmkarte 1

reziproke Masse von X ⟶ STO 11
reziproke Masse von Y ⟶ STO 12
Abstand X - Y ⟶ STO 13
ν_1 ⟶ STO 14
ν_2 ⟶ STO 15
ν_3 ⟶ STO 16
ν_4 ⟶ STO 17
ν_5 ⟶ STO 18
ν_6 ⟶ STO 19

GTO 000 RUN Anzeige: F_{11}
RUN " : F_{22}
RUN " : F_{33} entkoppelt
RUN " : F_{44} entkoppelt
RUN " : F_{55}
RUN " : F_{66}

Eingabe der Programmkarte 2

0 ⟶ A'
0 ⟶ B'
0 ⟶ C'
0 ⟶ D'
0,01 ⟶ E' (Schrittweite)

RUN Anzeige: F_{34} obere Grenze
RUN Anzeige: F_{34} untere Grenze
RUN Anzeige: + 1
RUN Anzeige: - 1

Eingabe der Programmkarte 3

RCL 00 Anzeige: - 1 +/- Taste Anzeige: + 1 STO 00
RCL 05 Anzeige: positives G_{34} (wenn nicht positiv, siehe unter a,b,c)
RCL 10 Anzeige: + 0,01 +/- Taste Anzeige: - 0,01 STO 10

bei nicht positivem G_{34} eine der folgenden Möglichkeiten
a) + 1 → STO 00 + 0,01 → STO 10
b) - 1 → STO 00 + 0,01 → STO 10
c) - 1 → STO 00 - 0,01 → STO 10

GTO → 000

RUN Anzeige: F_{34}
RUN Anzeige: F_{34}
RCL 18 Anzeige: F_{33}
RCL 19 Anzeige: F_{44}

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung — PAGE / SEITE / PAGE: 1 — OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini — Karte 2

Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		LBL				STO				6		A
		A				0				RCL		B
		STO		140 152		7				0		C
		0				HLT				2		D
		1				LBL		080 192		÷		E
005 117		HLT				C'				RCL		A'
		LBL				STO				0		B'
		B		045 157		0				4		C'
		STO				8				=		D'
		0				HLT		085 197		STO		E'
010 122		2				LBL				0		Registers/ Register/ Mémoires
		HLT				D'				7		00
		LBL		050 162		STO				0		01
		C				0				STO		02
		STO				9		090 202		0		03
015 127		0				HLT				8		04
		3				LBL				LBL		05
		HLT		055 167		E'				sin		06
		LBL				STO				RCL		07
		D				1		095 207		0		08
020 132		STO				0				3		09
		0				HLT				x		10
		4		060 172		RCL				RCL		11
		HLT				0				0		12
		LBL				6		100 212		4		13
025 137		E				INV				=		14
		STO				if zro				STO		15
		0		065 177		sin				1		16
		5				RCL				4		17
		HLT				0		105 217		-		18
030 142		LBL				1				(		19
		A'				÷				RCL		Flags/ Flags/ Kennungen
		STO		070 182		RCL				0		0
		0				0				5		1
		6				3		110 222		x^2		2
035 147		HLT				=				)		3
		LBL				STO						4
		B'		075 187		0						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung — PAGE / SEITE / PAGE: 2 — OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini — Karte 2

Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		=				LBL				8		A
		STO				cos				if flg		B
		1		140 152		(				0		C
		5				RCL				tan		D
		RCL				0		080 192		RCL		E
005 117		0				1				1		A'
		1				-				8		B'
		+		045 157		RCL				STO		C'
		RCL				0				1		D'
		0				2		085 197		9		E'
010 122		2				)				HLT		Registers/ Register/ Mémoires
		=				x				st flg		00
		+/-		050 162		(				0		01
		STO				RCL				1		02
		1				1		090 202		+/-		03
015 127		2				4				x		04
		RCL				$\sqrt{x}$				GTO		05
		0		055 167		)				cos		06
		1				+				LBL		07
		x				(		095 207		tan		08
020 132		RCL				RCL				RCL		09
		0				1				1		10
		2		060 172		2				8		11
		=				x				HLT		12
		STO				RCL		100 212		1		13
025 137		1				0				STO		14
		3				5				0		15
		÷		065 177		)				0		16
		RCL				=				HLT		17
		1				÷		105 217		+/-		18
030 142		5				2				STO		19
		=				÷				0		Flags/ Flags/ Kennungen
		STO		070 182		RCL				0		0
		1				1				HLT		1
		1				5		110 222				2
035 147		INV				=						3
		st flg				STO						4
		0		075 187		1						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung PAGE / SEITE / PAGE: 3 OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE: Karte 3

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		INV				0				RCL		A
		st flg				2				1		B
		4		040 152		)				8		C
		RCL				STO				÷		D
		1				1		080 192		2		E
005 117		0				8				=		A'
		STO				x^2				+/-		B'
		1		045 157		-				STO		C'
		2				(				1		D'
		RCL				4		085 197		8		E'
010 122		0				x				+		Registers/ Register/ Mémoires
		9				RCL				RCL		00
		STO		050 162		0				1		01
		1				3				9		02
		5				x		090 202		=		03
015 127		LBL				RCL				STO		04
		B				0				1		05
		RCL		055 167		4				7		06
		0				x				RCL		07
		0				(		095 207		1		08
020 132		x				RCL				8		09
		(				1				-		10
		(		060 172		5				RCL		11
		RCL				x^2				1		12
		1				+		100 212		9		13
025 137		5				RCL				=		14
		x				1				STO		15
		RCL		065 177		1				1		16
		0				)				6		17
		5				)		105 217		÷		18
030 142		x				)				RCL		19
		2				$\sqrt{x}$				0		Flags/ Flags/ Kennungen
		-		070 182		÷				4		0
		RCL				2				=		1
		0				=		110 222		STO		2
035 147		1				STO				1		3
		-				1						4
		RCL		075 187		9						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52 CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Verfahren der nächsten Lösung PAGE / SEITE / PAGE: 4 OF / VON / DE: 4

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE: Karte 3

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000 112		9				RCL				RCL		A
		RCL				1				1		B
		1		040 152		5				3		C
		7				)				-		D
		÷				x^2		080 192		RCL		E
005 117		RCL				)				1		A'
		0				=				4		B'
		3		045 157		STO				=		C'
		=				1				if pos		D'
		STO				4		085 197		C		E'
010 122		1				RCL				RCL		Registers Register Mémoires
		8				1				1		00
		-		050 162		5				5		01
		RCL				+				-		02
		0				RCL		090 202		(		03
015 127		6				1				2		04
		=				2				x		05
		x^2		055 167		=				RCL		06
		+				STO				1		07
		(				1		095 207		2		08
020 132		(				5				)		09
		RCL				if flg				=		10
		0		060 172		4				STO		11
		7				A				1		12
		-				st flg		100 212		5		13
025 137		RCL				4				HLT		14
		1				LBL				0		15
		9		065 177		C				STO		16
		)				RCL				1		17
		x^2				1		105 217		2		18
030 142		)				4				STO		19
		+				STO				1		Flags/ Flags/ Kennungen
		(		070 182		1				3		0
		(				3				GTO		1
		RCL				GTO		110 222		B		2
035 147		0				B						3
		8				LBL						4
		+		075 187		A						

TEXAS INSTRUMENTS

Programm zur Berechnung von Bindungsabständen aus Valenzkraftkonstanten (Siebert - Badger - Jensovsky - Iteration) für XY_6 (O_h)
Von A. Fadini

Rechner: Texas Instruments SR 52

Eingabe der Programmkarte

4,194	→	STO 19	
1,477	→	STO 18	
1,068	→	STO 17	
0,15	→	STO 16	
1 oder 0	→	STO 15	
z_x	→	STO 01	(Ordnungszahl x)
z_y	→	STO 02	(Ordnungszahl y)
n_x	→	STO 03	(Hauptquantenzahl x)
n_y	→	STO 04	(Hauptquantenzahl y)
r_x	→	A	(Ionenradius)
r_y	→	B	(Ionenradius)
$f_{xy,N}$	→	C	

Start mit E

Ergebnis:		
	1.	N
RUN	2.	$r_{xy,N}$
RUN	3.	$f_{xy,1}$
RUN	4.	Summe der Radien

SR-52

CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Bindungsgrade,-abstände PAGE / SEITE / PAGE: 1 OF / VON / DE: 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE:

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000		LBL				+/-				5		A
		A				x				7		B
		STO		040		RCL				)		C
		0				0				=		D
		7				1		080		STO		E
005		HLT				x				1		A'
		LBL				RCL				0		B'
		B		045		0				LBL		C'
		STO				2				x!		D'
		0				x		085		RCL		E'
010		8				7				1		Registers/ Register/ Mémoires
		+				.				0		00
		RCL		050		2				log		01
		0				=				x		02
		7				STO		090		RCL		03
015		=				0				1		04
		STO				9				8		05
		0		055		÷				-		06
		6				RCL				RCL		07
		HLT				0		095		1		08
020		LBL				0				7		09
		C				=				+		10
		STO		060		1/x				(		11
		0				STO				RCL		12
		0				1		100		0		13
025		HLT				1				0		14
		LBL				$\sqrt{x}$				$\sqrt[x]{y}$		15
		E		065		x				3		16
		RCL				.				+/-		17
		0				4		105		x		18
030		3				3				RCL		19
		x				+				1		Flags/ Flags/ Kennungen
		RCL		070		(				9		0
		0				RCL				)		1
		4				1		110		+		2
035		=				1				(		3
		y^x				x						4
		3		075		.						

TEXAS INSTRUMENTS

SR-52

CODING FORM ~ KODEFORM ~ FEUILLE DE PROGRAMMATION

TITLE / TITEL / TITRE: Bindungsgrade,-abstände PAGE / SEITE / PAGE: 2 OF / VON / DE: 2

PROGRAMMER / PROGRAMMIERER / PROGRAMMEUR: Dr. A. Fadini DATE / DATUM / DATE:

Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Loc. Adr. Adr.	Code Kode Code	Key Taste Touche	Comments Bemerkungen Commentaires	Labels Label Labels
000		RCL				0				RCL		A
		1				0				0		B
		6		040		1				8		C
		x				=				HLT		D
		RCL				STO		080				E
005		1				1						A'
		5				4						B'
		)		045		RCL						C'
		=				1						D'
		STO				0		085				E'
010		0				STO						Registers/ Register/ Mémoires
		5				1						00
		x		050		3						01
		RCL				RCL						02
		0				1		090				03
015		0				4						04
		÷				if pos						05
		RCL		055		x!						06
		0				RCL						07
		9				1		095				08
020		÷				0						09
		RCL				HLT						10
		0		060		RCL						11
		6				0						12
		=				5		100				13
025		STO				HLT						14
		1				RCL						15
		0		065		0						16
		-				9						17
		RCL				HLT		105				18
030		1				RCL						19
		3				0						Flags Flags/ Kennungen
		=		070		6						0
		x^2				HLT						1
		$\sqrt{x}$				RCL		110				2
035		-				0						3
		.				7						4
		0		075		HLT						

TEXAS INSTRUMENTS

L E B E N S L A U F

Gerd Albert Rauser,
geboren am 21. November 1949 in Ebhausen Kreis Calw
als zweiter Sohn des Schreinermeisters Ernst Rauser (gest. 1952)
und seiner Ehefrau Elsa, geborene Gamer.

Schulbildung

1956-1960 Volkschule Ebhausen
1960-1968 mathematisch-naturwissenschaftliches Gymnasium Nagold,
Reifezeugnis vom 12.6.1968/Grosses Latinum

Studium

Ab Wintersemester 1968/69 Studium der Chemie an der
Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Abschluss des Vordiploms am 29.10.1970
Diplomprüfung im Juli 1973
Diplomarbeit vom 1.10.1973 bis 29.7.1974 :

"Über den Einfluss der Substitution von U(VI) durch Nb(V) bzw. Ta(V) im Hinblick auf Zusammenhänge zwischen Struktur und Farbe von Perowskiten".

Anfertigung der Dissertation von September 1974 bis Februar 1978
am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen
unter Anleitung von Frau Professor Dr. Sibylle Kemmler-Sack:

"Über Struktur und Eigenschaften von Sauerstoffperowskiten mit fünf- und sechswertigen Metallionen".

Assistententätigkeit

Seit 1.9.1974 wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen, betraut mit Unterrichtsaufgaben im anorganisch-analytischen Praktikum für Chemiker.

Meine akademischen Lehrer:

D.Babel, M.Baumann, E.Bayer, W.Braun, E.Breitmaier, R.Hamm, M.Hanack, G.Häfelinger, S.Kemmler-Sack, G.Kortüm, W.Kraus, H.Krüger, D.Krug, E.Lindner, H.Mauser, E.Müller, D.Oelkrug, G.Opitz, G.Pausewang, H.Rau, A.Rieker, W.Rüdorff, W.Rundel, W.Schweizer, F.Seelig, H.Stegmann, J.Strähle, E.Stumpp, H.Suhr, H.-G.Trieschmann und W.Voelter.

city schnelldruck, marcusstraße 10, 8700 würzburg